

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-53436

(P2002-53436A)

(43) 公開日 平成14年2月19日 (2002. 2. 19)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

A 6 1 K 7/06
7/075
7/08
7/13
7/135

A 6 1 K 7/06
7/075
7/08
7/13
7/135

4 C 0 8 3

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 42 頁)

(21) 出願番号 特願2000-244143 (P2000-244143)

(22) 出願日 平成12年8月11日 (2000. 8. 11)

(71) 出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72) 発明者 江川 真

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 近 亮

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 外用組成物

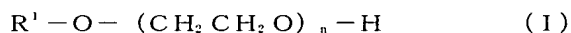
(57) 【要約】

【解決手段】 一般式 $R^1-O-(CH_2CH_2O)_n-H$ (I) (但し、上記式中、 R^1 は、炭素数6~30の直鎖又は分岐のアルキル基又はアルケニル基を示し、 n は酸化エチレンの平均付加モル数を示す。) で表され、特定の酸化エチレンの付加モル分布を有するノニオン界面活性剤を含有する外用組成物。

【効果】 有効成分の均一溶解、分散性、適用効果に優れる外用組成物が得られ、より具体的には、毛髪塗布時に色素が均一に付着し、むらのない染毛効果が得られ、組成物の保形性に優れ、使用性が良好で、肌に付着した色素を落としやすい染毛剤組成物、汚れ、誤染部位の脱色作用が均一で脱色能に優れたステインリムーバ組成物、奇数脂肪酸、奇数脂肪族アルコールなどの経皮吸収性が著しく向上し、養毛・育毛に優れた養毛剤組成物、使用時にべたつかず、毛髪へのなじみの良い毛髪用化粧料が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表され、



(但し、上記式中、 R^1 は、炭素数6～30の直鎖又は分岐のアルキル基又はアルケニル基を示し、 n は酸化エチレンの平均付加モル数を示す。)

(a) 酸化エチレンの平均付加モル数の n が1～30であり、(b) 最も質量%の多い酸化エチレン付加体の付加モル数を n_{max} としたとき、 $n_{max}-2$ から $n_{max}+2$

($n_{max}<2$ の場合は、 $0\sim n_{max}+2$)の付加モル数を有する酸化エチレン付加体の合計量が55質量%以上であるノニオン界面活性剤を含有してなることを特徴とする外用組成物。

【請求項2】 更に、下記成分

(A) 酸性染料及び／又は天然色素、

(B) 有機溶剤及び

(C) 酸

を含有し、 $pH2.5\sim4.5$ の染毛剤組成物である請求項1記載の外用組成物。

【請求項3】 更に、下記成分

(D) 酸化染料及び／又はその前駆体及び

(E) 酸化剤

を含有する染毛剤組成物である請求項1記載の外用組成物。

【請求項4】 更に、還元性物質、カチオン性物質及び有機溶剤から選ばれる1種以上の成分を含有するステインリムーバー組成物である請求項1記載の外用組成物。

【請求項5】 更に、奇数の炭素鎖長を有する脂肪酸、該脂肪酸の誘導体、奇数の炭素鎖長を有する脂肪族アルコール及び該脂肪族アルコールの誘導体から選ばれる1種又は2種以上の化合物を含有する養毛剤組成物である請求項1記載の外用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、染毛剤組成物、ステインリムーバー組成物、養毛剤組成物又は毛髪用化粧品などとして好適に使用される外用組成物に関し、より詳しくは、組成物中の色素、或いは色素前駆体の分散性に優れ、毛髪に塗布したときに均一に付着し、均等に髪に浸透し、むらのない染毛効果を得ることができ、組成物の保形性に優れ、使用性が良好で、肌に付着したときに色素を落としやすい染毛剤組成物、汚れ、誤染部位の脱色作用が均一であり、脱色能に優れたステインリムーバー組成物、経皮吸収性に優れ、毛髪の優れた成長促進作用を示す養毛剤組成物、又は使用時にべたつかず、頭髪へのなじみの良い毛髪用化粧品などの毛髪用組成物として好適に使用される外用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、毛髪を染色するためとして利用されている染料には、酸

化染料、イオン性染料、金属性染料、反応性染料などが挙げられる。酸化染料を用いた毛髪着色剤は、永久染料と呼ばれる。イオン性染料(酸性及び塩基性染料)は、カラーリンス、ヘアマニキュアや半永久染料として利用されている。

【0003】従来、酸性染料や天然色素を含有した染毛剤は、他の染毛剤に比べて毛髪損傷性の少ないことから家庭や理容、美容業界で広く使用されている。

【0004】例えば、特開平4-354615号公報にはアミノ酸を配合し、毛髪に柔軟性及び艶などのコンディショニング効果を付与し、且つ毛髪損傷を抑え、染毛性、堅牢性に優れた染毛剤組成物が、特開平6-298630号公報には、グリコール酸を配合し、染色性、堅牢性、風合いを改善した頭髪用酸性化粧品組成物が提案されている。

【0005】しかしながら、酸性染料を含有した染毛剤を毛髪に塗布する際に、均一に塗布できないと色にむらが出てしまい、髪を均一に染めることができないという欠点があった。

【0006】同様に永久染料タイプでも、組成物の毛髪への均一な接触が、むらのないきれいな染毛効果を得るためには必須であるが、現在のところ毛髪への均一な塗布は、特別な技術を持つ専門家(美容師など)の施術によってのみ得られている。家庭において良好な染毛効果を得るには、施術者の習熟度に大きく依存し、しばしば満足できる仕上がりを得ることができないという欠点を有する。

【0007】一方、ステインリムーバーについては、従来より、ノニオン界面活性剤を含有する洗浄剤組成物は数多く提案されている(特開平4-4298号、同2-188515号、同1-144496号、同1-123622号、特開昭60-197796号、同56-6989号公報)。

【0008】しかしながら、これらのノニオン界面活性剤は、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの通常のアルカリ触媒を用いて高級アルコールに酸化エチレンを付加重合して得られるアルコールエトキシレートを用いていたため、組成中に酸化エチレンの平均付加モル数より酸化エチレン付加モル数の多い酸化エチレン付加体が多量に含まれているが、上記アルコールエトキシレートの場合、酸化エチレン付加モル数が多い酸化エチレン付加体の割合が高いほど、染着部の除去が不均一に作用するという欠点があった。即ち、肌についた色素汚れや髪に染毛したが除去したい場合など、均一に脱色作用が起こらず、ムラになることが多かった。

【0009】また、養毛剤組成物の場合、従来から多くの養毛剤が知られており、各種脱毛症の予防及び治療に用いられている。これらの薬効成分としては、例えばセンブリエキス、ビタミンEアセテート、ミノキシジル等の血管拡張剤、ドウガラシチンキ等の刺激剤、パント

テン酸、ビオチン等のビタミン類、ホルモン剤、抗炎症剤、殺菌剤等が使用されている。

【0010】これに対して、養毛効果を有する新しい薬効成分として、奇数の炭素鎖長を有する脂肪酸、アルコール及びそれらの誘導体が見出され、それらを有効成分とする養毛剤が提案されている（特開昭59-27809号、同60-4113号公報）。

【0011】しかしながら、ここに開示された養毛剤組成物では、上記有効成分の経皮吸収性に改良の余地があり、必ずしも十分な養毛効果が発揮されているとはいえないのが現状であった。そこで、経皮吸収性を向上させることにより、より一層の優れた養毛効果の発現が期待されていた。

【0012】更に、従来より、毛髪用化粧品には、その性能を向上させる目的で香料や各種油分を配合するが、これらは水溶性でないことがほとんどであり、均一に溶解させるためには各種の界面活性剤が用いられてきた。

【0013】しかしながら、界面活性剤を用いると、毛髪へのなじみやすさは向上するが、使用時にべたつきが発現したり、スタイリングがくずれやすくなったりするという課題があった。

【0014】このような課題を解決するために各種の方法が提案されている。即ち、活性剤を用いない方法（特開平9-515937号公報）、活性剤を削減する方法（特開平9-19631号公報）や、べたつきの少ない界面活性剤を合成し配合する方法（特開平7-258019号、同10-87475号公報）、あるいは活性剤を組み合わせる方法（特開平10-95707号公報）などがある。また、乳化系においてはべたつきが発現しないように乳化方法を工夫する試みがなされている（特開平10-101523号公報）。更には、べたつきを感じさせない方法として、球状粉体を配合する方法（特開平9-263530号公報）など、毛髪用化粧料の開発においては永遠の課題といえる。

【0015】しかしながら、上記提案の場合、いずれも毛髪へのなじみの良さや経時での安定性が劣ったり、乳化系でしか応用できなかったりするため、いまだ十分な効果は得られていないのが現状である。

【0016】本発明は、上記事情に鑑みなされたものであって、染毛剤組成物、ステインリムーバー組成物、養毛剤組成物又は毛髪用化粧品などとしての要求特性を備えた外用組成物を提供することを目的とし、より詳しくは、毛髪に塗布したときに均一に付着し、むらのない染毛効果を得ることができ、組成物の保形性に優れ、使用性が良好で、肌に付着したときに色素を落とし易い染毛剤組成物、汚れ、誤染部位の脱色作用が均一であり、脱色能に優れたステインリムーバー組成物、有効成分の経皮吸収性に優れ、且つ良好な養毛効果を有する養毛剤組成物、及び使用時にべたつかず、毛髪へのなじみの良い毛髪用化粧品などとして好適に使用される外用組成物を

提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記一般式（I）で示され、



（但し、上記式中、 R^1 は、炭素数6～30の直鎖又は分岐のアルキル基又はアルケニル基を示し、 n は酸化エチレンの平均付加モル数を示す。）特定の酸化エチレンの付加分布を有するノニオン界面活性剤に着目するに至り、更に鋭意検討した結果、上記ノニオン界面活性剤を配合することにより、有効成分の均一溶解、分散性に優れ、適用効果に優れた外用組成物が得られること、より具体的には、（1）上記ノニオン界面活性剤を染毛剤組成物に配合することにより、毛髪に塗布したときに均一に付着し、むらのない染毛効果を得ることができ、組成物の保形性に優れ、使用性が良好で、肌に付着したときに色素を落としやすい染毛剤組成物が得られること、

（2）上記ノニオン界面活性剤をステインリムーバー組成物に配合することにより、汚れ、誤染部位の脱色作用が均一であり、脱色能に優れたステインリムーバー組成物が得られること、（3）上記ノニオン界面活性剤を養毛剤組成物に配合することにより、奇数脂肪酸、奇数脂肪族アルコールなどの有効成分の経皮吸収性が著しく向上し、養毛・育毛に優れた効果が得られること、（4）上記ノニオン界面活性剤を毛髪用化粧品に配合することにより、使用時にべたつかず、毛髪へのなじみの良い優れた毛髪用化粧品などが得られることを見出し、本発明をなすに至った。

【0018】即ち、本発明は、下記一般式（I）で表され、



（但し、上記式中、 R^1 は、炭素数6～30の直鎖又は分岐のアルキル基又はアルケニル基を示し、 n は酸化エチレンの平均付加モル数を示す。）

（a）酸化エチレンの平均付加モル数の n が1～30であり、（b）最も質量%の多い酸化エチレン付加体の付加モル数を n_{max} としたとき、 $n_{max}-2$ から $n_{max}+2$ （ $n_{max}<2$ の場合、0から $n_{max}+2$ ）の付加モル数を有する酸化エチレン付加体の合計量が55質量%以上であるノニオン界面活性剤を含有してなることを特徴とする外用組成物を提供する。

【0019】ここで、上記外用組成物として、より好適には、更に、（A）酸性染料及び／又は天然色素、

（B）有機溶剤及び（C）酸を含有し、 $pH2.5\sim4.5$ の染毛剤組成物、又は、更に、（D）酸化染料及び／又はその前駆体及び（E）酸化剤を含有する染毛剤組成物が挙げられる。

【0020】また、更に、還元性物質、カチオン性物質及び有機溶剤から選ばれる1種以上の成分を含有するス

テインリムーバー組成物も好適である。

【0021】そして、更に、奇数の炭素鎖長を有する脂肪酸、該脂肪酸の誘導体、奇数の炭素鎖長を有する脂肪族アルコール及び該脂肪族アルコールの誘導体から選ばれる1種又は2種以上の化合物を含有する養毛剤組成物も好適である。

【0022】以下、本発明についてより詳細に説明すると、本発明で用いられるノニオン界面活性剤は、一般式 $R^1-O-(CH_2CH_2O)_n-H$ (1) で表されるアルコールのエチレンオキシド付加物（アルコールエトキシレート）であり、このアルコールは飽和であっても、不飽和であってもよく、また、直鎖状でも分岐鎖状であってもよい。

【0023】上記式中、 R^1 は、炭素数6～30、好ましくは3～20、より好ましくは10～18のアルキル基又はアルケニル基である。 R^1 は直鎖であっても分岐鎖であってもよい。具体的なアルキル基としては、例えば、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、セチル基、オレイル基、ステアリル基、ラウリル基、ヘキシルデシル基、イソステアリル基、オクチルドデシル基、デシルペンタデシル基等が挙げられる。また、アルケニル基としては、例えば、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基等が挙げられる。

【0024】本発明のノニオン界面活性剤の場合、上記式中の R^1 が異なる2種以上のアルコールエトキシレートの混合物も好適に使用することができる。

【0025】上記式中、 n はエチレンオキサイド（酸化エチレン）の平均付加モル数であり、酸化エチレンの平均付加モル数 n は、1～30、好ましくは3～20、より好ましくは5～15、特に好ましくは6～13である。平均付加モル数が、この範囲にあるものを使用することにより、有効成分の良好な均一作用が得られ、優れた適用効果が得られる。なお、平均付加モル数とは、使用するアルコール1モルに対して反応させたエチレンオキサイドのモル数を意味する。

【0026】ここで、一般にアルコールエトキシレートは、広いエチレンオキシドの付加モル数分布をもつ混合物として得られ、例えば酸化エチレンの付加モル数が小さな成分や付加モル数が多すぎる成分を多量に含んでいるが、本発明のノニオン界面活性剤は、以下のように狭い酸化エチレンの付加モル数分布を示すものである。

【0027】即ち、本発明のノニオン界面活性剤は、最も質量%の多い酸化エチレン付加体の付加モル数を n_{max} としたとき、 $n_{max}-2$ から $n_{max}+2$ ($n_{max}<2$ の場合、 $0\sim n_{max}+2$) の付加モル数を有する酸化エチレン付加体の合計量 (Y_i) が55質量%以上、好まし

くは60質量%以上、特に好ましくは70質量%以上である。上記 Y_i が全体の55質量%よりも少なくなると、有効成分の良好な均一作用が得られず、優れた適用効果を得ることができない。

【0028】ここで、本発明のノニオン界面活性剤は、上記分布特性に加えて、更に、酸化エチレンの付加モル数が3未満の酸化エチレン付加体の割合が、10質量%以下、好ましくは5質量%以下、特に好ましくは3質量%以下であると、より好適である。付加モル数が3未満の低付加モル数のエチレンオキシド付加体の存在量が多すぎると、必然的に未反応アルコールも増大し、アルコールに基づく臭気が発生し、好ましくない場合がある。

【0029】本発明の上記特定の酸化エチレン付加モル数分布を有するノニオン界面活性剤は、その製造方法が特に制限されるものではなく、公知の方法により製造することができる。例えば、市販又は定法により製造した従来より用いられている広い酸化エチレン付加モル数分布を有するノニオン界面活性剤を蒸留して、所定の留分のみを取得することによって、本発明の上記特定の酸化エチレン付加モル数分布を有するノニオン界面活性剤を得ることができる。

【0030】あるいは、特定のアルコキシル化触媒を使用して脂肪族アルコール等に酸化エチレンを付加反応させることによって本発明の上記特定の酸化エチレン付加モル数分布を有するノニオン界面活性剤を容易に得ることができる。ここで、本発明の上記特定の酸化エチレン付加モル数分布を有するノニオン界面活性剤の疎水基原料として、Diadol（炭素数13；三菱化学社製）等のオキシ法によって得られる合成アルコールやConol（炭素数12；新日本理化学社製）等の天然アルコールを使用することができ、これらの原料のアルコールは1種単独で又は2種以上を適宜混合して用いることができ、例えば2種類以上のアルコールの混合物に酸化エチレンを付加させてもよい。

【0031】また、アルコキシル化触媒としては、例えば、特公平6-15038号公報に記載されているアルコキシル化触媒を使用することができる。具体的には、例えば Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Tl^{3+} 、 Co^{3+} 、 Sc^{3+} 、 La^{3+} 、 Mn^{2+} 等の金属イオンを添加した酸化マグネシウム等を使用することができる。

【0032】なお、本発明のノニオン界面活性剤における酸化エチレン付加モル数分布は、例えば、カラムにZOROBAX C8（デュポン社製）、移動相にアセトニトリルと水との混合溶媒を用いた高速液体クロマトグラフィー（HPLC）によって容易に測定することができる。

【0033】本発明において上記ノニオン界面活性剤は、1種単独で使用しても2種類以上を併用してもよい。

【0034】本発明の外用組成物における上記ノニオン

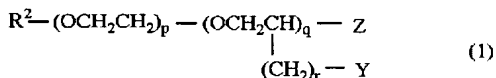
界面活性剤の配合量は、特に制限されるものではなく、外用組成物の種類、用途、剤型などによって適宜選定することができ、例えば染毛剤組成物の場合、組成物全体に対して0.01～30%（質量%、以下同様）、特に0.1～5%が好ましく、ステインリムーバー組成物の場合、組成物全体に対して0.001～50%、特に0.1～10%が好ましく、養毛剤組成物の場合、組成物全体の0.01～10%、特に0.1～5%が好ましく、毛髪用化粧料の場合、組成物全体に対して0.01～5%、特に0.1～2%が好適である。いずれの場合も配合量が少なすぎると、所期の効果が得られない場合があり、多すぎると、べたつきが発現したり、それ以上の配合の効果が得られず不経済となる場合がある。

【0035】本発明の外用組成物を染毛剤組成物として使用する場合、上記ノニオン界面活性剤に加えて、

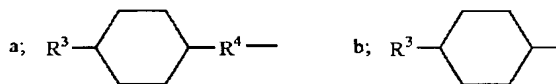
(A) 酸性染料及び／又は天然色素、(B) 有機溶剤及び(C) 酸を含有し、pH2.5～4.5の染毛剤組成物として調製するか、上記ノニオン界面活性剤に加えて、(D) 酸化染料及び／又はその前駆体及び(E) 酸化剤を含有する染毛剤組成物として調製すると、好適である。

【0036】ここで、本発明の染毛剤組成物の成分(A)である酸性染料としては、ニトロ染料、アゾ染料、ニトロソ染料、トリフェニルメタン染料、キサンチン染料、キノリン染料、アントラキノン染料、インジゴ染料等が挙げられ、具体的には、赤2号、赤3号、赤102号、赤104号、赤105号、赤106号、黄色4号、黄色6号、緑3号、青色1号、青色2号、赤201号、赤227号、赤220号、赤230号、赤231号、赤232号、橙205号、橙207号、黄色202号、黄色203号、緑色201号、緑色204号、緑色206号、青色202号、青色203号、青色205号、褐色201号、赤色401号、赤色602号、赤色503号、赤色504号、赤色506号、橙色402号、黄色402号、黄色403号、黄色406号、黄色407号、緑色401号、緑色402号、紫色401号、黒色401号等が用いられる。

【0037】これらのうち、染毛力の観点より好ましい



(但し、上記式中、 R^2 は水素原子、炭素数1～4の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、下記式a、bで示される基を示し、p、q、rは、同時に0となることはない0～5の整数であり、Y及びZは、水素原子又は水酸基を示す。)



(但し、上記式中、 R^3 は水素原子、メチル基、メトキシ基を示し、 R^4 は $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH-$ 又は $-CH=CH-CH_2-$ を示す。)

酸性染料は、黄色4号、緑色204号、赤色2号、赤色102号、緑色3号、青色1号、青色205号、黄色203号、黄色403号、赤色106号、赤色201号、赤色227号、橙色205号、黒色401号、緑色201号又は紫色401号等であり、特に黒401号、紫401号、橙205号、黄色403号又は赤227号が好ましい。

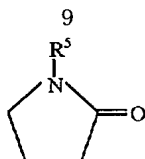
【0038】本発明の染毛剤組成物の成分(A)である天然色素としては、カロチノイド系、アントラキノン系、フラボノイド系（アントシアニン系、カルコン系、フラボン系）、ポルフィリン系、ジケトン系、ベタシアニン系、アゾフィロン系などが挙げられ、具体的にはアカネ色素、アナトー色素、パブリカ色素、クチナシ黄色色素、抽出カロチン、コチニール色素、ラック色素、赤キャベツ色素、シソ色素、紫コーン色素、エルダーベリー色素、ボイセンベリー色素、ブドウ果皮色素、ブドウカ果汁色素、紫イモ色素、ベニバナ黄色素、ベニバナ赤色素、コウリヤン色素、タマネギ色素、カカオ色素、サンダルウッド色素、スピルリナ青色素、クロロフィル、ウコン色素、ビーレッド、クチナシ青色素、クチナシ赤色素等が用いられる。このうち、染毛力の観点より、アカネ色素、パブリカ色素、コチニール色素、ラック色素、クチナシ赤色素等が好ましい。なおこれらの酸性染料及び天然色素は1種単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0039】本発明の染毛剤組成物における上記成分(A)の配合量は、組成物全質量に対して0.01～5%が好ましく、特に0.1～2%が好ましい。酸性染料、天然色素の配合量が0.01%未満であると、染毛効果が十分に発揮されない場合があり、5%を超えると染毛度は良好であるが、皮膚や衣類に誤って付着したときに、除去しにくい場合がある。

【0040】本発明の染毛剤組成物に用いられる(B)有機溶剤としては、下記式(1)～(4)のいずれかで示される化合物が挙げられる。

【0041】

【化1】

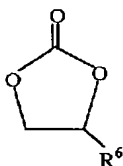


(2)

(但し、上記式中、 R^5 は炭素数1～18の飽和もしくは不飽和の直鎖、分岐鎖又は環式の炭化水素基又はこれらの誘導体を示す。)

【0043】

【化3】

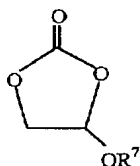


(3)

(但し、上記式中、 R^6 は水素原子、炭素数1～15の飽和もしくは不飽和の直鎖、分岐鎖又は環式の炭化水素基又はこれらの誘導体を示す。)

【0044】

【化4】



(4)

(但し、上記式中、 R^7 は水素原子、炭素数1～15の飽和もしくは不飽和の直鎖、分岐鎖又は環式の炭化水素基又はこれらの誘導体を示す。)

【0045】本発明の場合、これらの中でも、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、フェニチルアルコール、*p*-アニシルアルコール、*p*-メチルベンジルアルコール、フェノキシエタノール、2-ベンジロキシエタノール、メチルカルビトール、エチルカルビトール、プロピルカルビトール、ブチルカルビトール、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリン、*N*-メチルピロリドン、*N*-オクチルピロリドン、*N*-ラウリルピロリドン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、グリセリンカーボネートエチルエーテル、グリセリンカーボネートプロピルエーテル、グリセリンカーボネートイソプロピルエーテル、グリセリンカーボネートアリルエーテル、グリセリンカーボネートブチルエーテルなどが好ましい。これらの中でも、ベンジルアルコールが染毛力の点で特に好ましい。

【0046】これらの有機溶剤は1種単独で又は2種以上を混合して用いることができ、染毛剤組成中に1～60%配合するのが好ましく、2～50%が特に好ましい。1%より少ないと充分な染毛力の向上が得られない場合があり、60%より多い場合も著しい染毛力の向上が見られない場合がある。

【0047】本発明の染毛剤組成物の(C)成分は、酸である。ここで、酸としては、有機酸又は無機酸を用い

ることができる。有機酸としては、例えばグリコール酸、クエン酸、コハク酸、リンゴ酸、乳酸、酒石酸、フマル酸、レブリン酸、酪酸、吉草酸、シュウ酸、マレイン酸等が挙げられる。無機酸としては、例えば塩酸、リン酸、硫酸、硝酸等が挙げられる。また、これらの酸とその酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、トリエタノールアミン塩とを組合わせ、緩衝作用を持たせて、後述するように、組成物のpHを2.5～4.5の酸性領域に保つことが染毛の観点から好ましい。

【0048】本発明の染毛剤組成物における上記成分

(C)の配合量は、組成物全体に対して1～20%が好ましく、特に2～10%が好ましい。配合量が少なすぎるとシャンプー堅牢性が悪くなる場合があり、多すぎると皮膚刺激が現れる場合があり、好ましくない。

【0049】本発明の染毛剤組成物を、上記ノニオン界面活性剤に加えて、更に、上記(A)～(C)を含有する酸性染毛料として調製する場合、組成物をpH2.5～4.5とする。ここで、本発明の染毛剤組成物のpHを上記範囲とする場合、上記(C)成分によって調整すると好適である。

【0050】一方、本発明の染毛剤組成物を永久染毛剤として調製する場合、上記ノニオン界面活性剤に加えて、更に、(D)酸化染料及び／又はその前駆体、

(E)酸化剤とを配合する。ここで、上記(D)成分の酸化染料及びその前駆体は、その種類、配合量は調色の関係から特に規定されるものではないが、例えば以下のような成分が挙げられる。

【0051】5-アミノ-オルトクレゾール、*o*-アミ

11

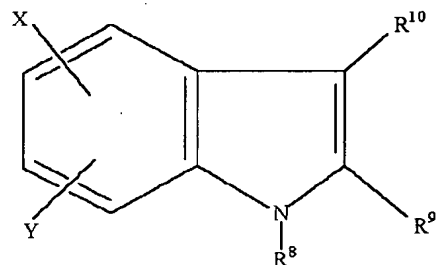
ノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、2, 6-ジアミノピリジン、5-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-2-メチルフェノール、N, N-ビス(β-ヒドロキシル)-p-フェニレンジアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン、p-ニトロ-o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、N-フェニル-p-フェニレンジアミン、レゾルシン、ハイドロキノン、2-ヒドロキシ-5-ニトロ2', 4'-ジアミノアゾベンゼン・硫酸ナトリウム、トルエン-2, 5-ジアミン、2-(2' ヒドロキシエチルアミノ)-5-アミノトルエン、N, N-ビス(β-ヒドロキシル)-p-フェニレンジアミン・硫酸塩、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン・硫酸塩、5-アミノ-o-クレゾール・硫酸塩、p-アミノフェノール・硫酸塩、o-クロロ-p-フェニレンジアミン・硫酸塩、2-(2' ヒドロキシエチルアミノ)-5-アミノトルエン・硫酸塩、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン・硫酸塩、p-メチルアミノフェノール・硫酸塩、p-フェニレンジアミン・硫酸塩、m-フェニレンジアミン・硫酸塩、トルエン-2, 5-ジアミン・硫酸塩、2, 4-ジアミノフェノキシエタノール・塩酸塩、トルエン-2, 5-ジアミン塩酸塩、m-フェニレンジアミン・塩酸塩、2, 4-ジアミノフェノール・塩酸塩、N-フェニル-p-フェニレンジアミン・塩酸塩、N-フェニル-p-フェニレンジアミン・酢酸塩、1, 5-ヒドロキシナフタレン、トルエン-3, 4-ジアミン、p-メチルアミノフェノール、N, N'-ビス(4-アミノフェニル)-2, 5-ジアミノ-1, 4-キノンジイミン、o-アミノフェノール・硫酸塩、2, 4-ジアミノフェノール・硫酸塩、m-アミノフェノール・硫酸塩、2-アミノ4-ニトロフェノール、2-アミノ-5-ニトロフェノール、1-アミノ-4-メチルアミノアントラキノン、ニトロ-p-フェニレンジアミン・塩酸塩、1, 4-ジアミノアントラキノン、ニトロ-p-フェニレンジアミン、ピクラミン酸、ピクラミン酸ナトリウム、2-アミノ-5-ニトロフェノール・硫酸塩、レゾルシノール、ニトロ-p-フェニレンジアミン・硫酸塩、p-ニトロ-o-フェニレンジアミン・硫酸塩、p-ニトロ-m-フェニレンジアミン・硫酸塩などが挙げられる。

【0052】また最近の自然志向から下記の構造式で表されるメラニン前駆体様物質も使用可能である。

【0053】

【化5】

12



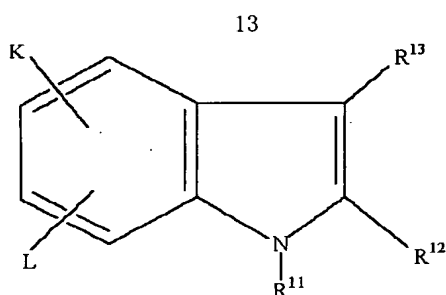
【0054】上記式中、Xは水素原子、NH₂、OH、炭素数1~6の直鎖もしくは分岐のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基のいずれかを表し、Yは、OHまたはNH₂を表す。また、XがOHもしくは炭素数1~6の直鎖もしくは分岐のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基のいずれかのとき、Xは環に対し5、6もしくは7位にあり、Yに対してオルト位にある。また、R⁸、R¹⁰は同一であっても異なっても良く、水素原子、炭素数1~6の直鎖もしくは分岐のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基のいずれかを表し、R⁹は炭素数1~6の直鎖もしくは分岐のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基もしくはカルボキシ基を表す。

【0055】これらの化合物の例としては、5, 6-ジヒドロキシインドール、N-メチル-5, 6-ジヒドロキシインドール、N-エチル-5, 6-ジヒドロキシインドール、N-ブチル-5, 6-ジヒドロキシインドール、4-ヒドロキシ-5-メトキシインドール、6-ヒドロキシ-7-メトキシインドール、6, 7-ジヒドロキシインドール、4, 5-ジヒドロキシインドール、4-メトキシ-6-ヒドロキシインドール、N-ヘキシル-5, 6-ジヒドロキシインドール、2-メチル-5, 6-ジヒドロキシインドール、3-メチル-5, 6-ジヒドロキシインドール、4-ヒドロキシインドール、2, 3-ジメチル-5, 6-ジヒドロキシインドール、2-メチル-5-エチル-6-ヒドロキシインドール、2-メチル-5-ヒドロキシ-6-β-ヒドロキシエチルインドール、4-ヒドロキシプロピルインドール、2-ヒドロキシ-3-メトキシインドール、6-ヒドロキシ-5-メトキシインドール、6-ヒドロキシインドール、5-ヒドロキシインドール、7-ヒドロキシインドール、7-アミノインドール、5-アミノインドール、4-アミノインドール、5, 6-ジヒドロキシインドールカルボン酸、1-メチル-5, 6-ジヒドロキシインドール並びにこれらの塩類などを挙げるができる。

【0056】また、下記のメラニン前駆体様物質も使用することができる。

【0057】

【化6】



【0058】上記式中、Kは水素原子、NH₂、OH、炭素数1～6の直鎖もしくは分岐のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基のいずれかを表し、Lは、OHまたはNH₂を表す。また、KがOHもしくは炭素数1～6の直鎖もしくは分岐のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基のいずれかのとき、Kは環に対し5、6もしくは7位にあり、Lに対してオルト位にある。また、R¹¹、R¹³は同一であっても異なっても良く、水素原子、炭素数1～6の直鎖もしくは分岐のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基のいずれかを表し、R¹²は炭素数1～6の直鎖もしくは分岐のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基もしくはカルボキシ基を表す。

【0059】これらの化合物の例としては、5，6－ジヒドロキシインドリン、N－メチル－5，6－ジヒドロキシインドリン、N－エチル－5，6－ジヒドロキシインドリン、N－ブチル－5，6－ジヒドロキシインドリン、4－ヒドロキシ－5－メトキシインドリン、6－ヒドロキシ－7－メトキシインドリン、6，7－ジヒドロキシインドリン、4，5－ジヒドロキシインドリン、4－メトキシ－6－ヒドロキシインドリン、N－ヘキシル－5，6－ジヒドロキシインドリン、2－メチル－5，6－ジヒドロキシインドリン、3－メチル－5，6－ジヒドロキシインドリン、4－ヒドロキシインドリン、2，3－ジメチル－5，6－ジヒドロキシインドリン、2－メチル－5－エチル－6－ヒドロキシインドリン、2－メチル－5－ヒドロキシ－6－β－ヒドロキシエチルインドリン、4－ヒドロキシプロピルインドリン、2－ヒドロキシ－3－メトキシインドリン、6－ヒドロキシ－5－メトキシインドリン、6－ヒドロキシインドリン、5－ヒドロキシインドリン、7－ヒドロキシインドリン、7－アミノインドリン、5－アミノインドリン、4－アミノインドリン、5，6－ジヒドロキシインドリンカルボン酸、1－メチル－5，6－ジヒドロキシインドリン並びにこれらの塩類などを挙げることができる。

【0060】これらの化合物は調色の関係から各単独で用いても良く、2種類以上を組み合わせてもよい。

【0061】本発明の染毛剤組成物に上記(D)成分を使用する場合、その種類、配合量は上述したように、調色の関係から特に規定されるものではない。

【0062】本発明の(E)成分として使用される酸化剤としては、例えば過酸化水素、臭素酸又はその塩、ヨ

14

ウ素、過マンガン酸又はその塩、過ホウ酸又はその塩等の過酸化剤、ラッカーゼ、ウリカーゼ、カタラーゼ、ペルオキシダーゼ、チロシナーゼ等の酸化酵素類などを挙げることができ、これらは1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。

【0063】本発明の染毛剤組成物に上記(E)成分を使用する場合、その配合量は特に制限されるものではないが、上記過酸化剤を配合するのであれば、通常、組成物全体に対して0.1～10%、特に1～5%が好適である。一方、上記酸化酵素類を配合するのであれば、0.01～30%、好ましくは0.1～20%、より好ましくは0.1～5%が好適である。配合量が少なすぎると染毛が不十分な場合があり、多すぎると同様に染毛が不十分な場合がある。

【0064】本発明の外用組成物を染毛剤組成物として調製する場合、本発明の効果を妨げない範囲で上記成分に加えて、高分子増粘剤、アルカリ等のpH調整剤、各種界面活性剤、エステル油、植物油などの油分、シリコン誘導体、フッ素誘導体、アミノ酸、各種塩類、ふけ止め剤、キレート剤、防腐剤、紫外線吸収剤、殺菌剤、酸化防止剤、香料など、従来より用いられている成分を任意に配合することができる。

【0065】本発明の外用組成物を染毛剤組成物として調製する場合、液体、乳液状、クリーム状、ゲル状、ペースト状、またはエアゾールフォーム状の染毛剤の他、樹脂を配合した整髪染毛剤等の剤型にすることができる。

【0066】本発明の外用組成物をステインリムーバー組成物として使用する場合、上記ノニオン界面活性剤に加えて、更に、リムーバー成分として、還元性物質、カチオン性物質、有機溶剤の少なくとも1種以上を配合すると、好適である。

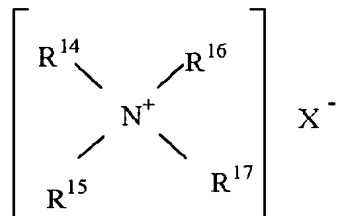
【0067】ここで、上記還元性物質としては、例えば亜硫酸、ピロ亜硫酸、次亜硫酸、亜硝酸、チオグリコール酸、ジチオグリコール酸、システイン、アセチルシステイン及びこれらの塩などが挙げられ、塩の具体例としては、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等が挙げられる。

【0068】本発明のステインリムーバー組成物に上記還元性物質を配合する場合、その配合量は、通常組成物全体に対して、0.1～20%、より好ましくは0.5～15%とすると、好適である。配合量が0.1%未満では、染着した色を除去するのに十分な効果が得られない場合があり、20%を超えると、安定性や還元性物質及びその塩特有のにおいが生じ、使用に耐えがたい場合がある。

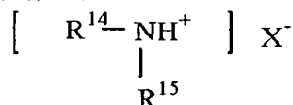
【0069】上記カチオン性物質としては、例えばカチオン界面活性剤、カチオン性高分子化合物及びカチオン化窒素化合物などが包含される。上記カチオン界面活性剤としては、例えば脂肪族アミン塩(一級、二級、三級

16

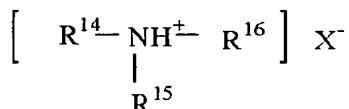
【化7】 (1) 第4級アンモニウム塩


$$[R^{1,4}-NH_3^+] X^-$$

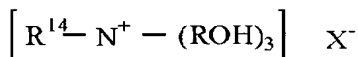
【化8】 (3) 第2級アミン塩



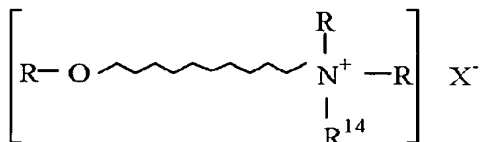
【化9】 (4) 第3級アミン塩



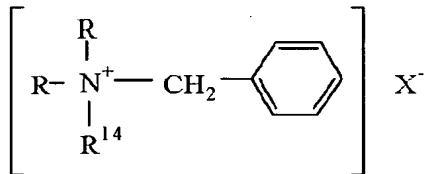
【化10】 (5) ヒドロキシアンモニウム塩



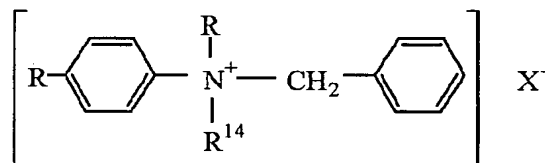
【化11】 (6) エーテルアンモニウム塩



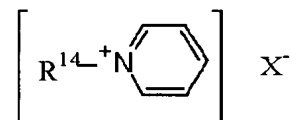
【化12】 (7) ベンザルコニウム塩



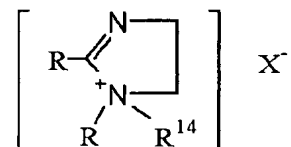
【化13】 (8) ベンゼトニウム塩



【化14】 (9) ピリジニウム塩



【化15】 (10) イミダゾリニウム塩



【0081】上記カチオン性高分子化合物としては、例えばカチオン化グアガム、カチオン化セルロース、ポリアルキルビニルピリジニウム、塩化N, N, N', N'-テトラメチル-N-ヘキサメチレントリメチレンジアンモニウム共重合体、N-ビニルピロリドン-N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体等が挙げられる。

【0082】また、カチオン化窒素化合物としては、例えばベタイン、アルキルベタイン、ジメチル尿素、アミノ酸塩酸塩類等が挙げられる。

【0083】上記カチオン性物質は、1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせることで配合することができる。本発明のステインリムーバー組成物に上記カチオン性物質を配合する場合、その配合量は、組成物全体に対して0.01～5%が好ましく、染色除去能と皮膚への刺激などを考慮すれば、0.5～3%がより好ましい。0.01%未満では、染色した色を除去するのに十分な効果が得られない場合があり、逆に5%を超えると、皮膚への刺激性が強くなる場合がある。

【００８４】本発明のステインリムーバー組成物に有機溶剤を配合する場合、上記染料剤組成物の（Ｂ）成分の有機溶剤を好適に使用することができ、これらの有機溶剤は１種単独で又は２種以上を混合して用いることがで

17

きる。なお、本発明のステインリムーバー組成物の有機溶剤としてもベンジルアルコールが脱色力の点で特に好ましい。

【0085】本発明のステインリムーバー組成物に上記有機溶剤を配合する場合、その配合量は、組成物全体に対して、1～60%配合するのが好ましく、2～50%が特に好ましい。1%より少ないと充分な脱色力の向上が得られない場合があり、60%より多い場合も著しい脱色力の向上が見られない場合がある。

【0086】また、本発明のステインリムーバー組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で上記以外の各種界面活性剤、高分子化合物、油性成分、シリコーン誘導体、香料、防腐剤、紫外線吸収剤、pH調整剤、酸化防止剤、殺菌剤などを配合することができる。

【0087】本発明のステインリムーバー組成物は、上記成分を混合して常法に準じて製造することができ、その使用法は、肌についた色素に対しては、コットンパフや綿棒に含浸させ、汚染部をたたくように汚れ除去を行う、また、髪に対してはステインリムーバー組成物を塗布し、適宜時間放置した後、シャンプーで洗い流すなどの方法を挙げることができる。なお、汚れがひどい場合は、放置時間を長めにすることで効果が上昇する。

【0088】本発明の外用組成剤を養毛剤組成物として使用する場合、上記ノニオン界面活性剤に加えて、更に、奇数の炭素鎖長を有する脂肪酸、該脂肪酸の誘導体、奇数の炭素鎖長を有する脂肪族アルコール及び該脂肪族アルコールの誘導体から選ばれる1種又は2種以上の化合物を配合すると、好適である。

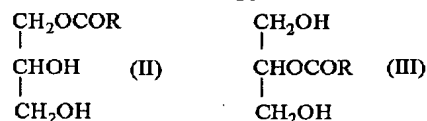
【0089】ここで、本発明の養毛剤組成物に配合可能な奇数の炭素鎖長を有する脂肪酸としては、炭素鎖を構成する炭素原子の数が奇数のものであり、養毛効果を有するものであれば、飽和脂肪酸であっても不飽和脂肪酸であってもよい。また、不飽和脂肪酸は、複数の二重結合を含んでいてもよい。炭素鎖の炭素原子数は、好ましくは9～29、より好ましくは11～25であり、炭素鎖は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。このような脂肪酸として、より具体的には、例えばノナン酸、ウンデカン酸、トリデカン酸、ペンタデカン酸、ヘプタデカン酸、ノナデカン酸、ヘンエイコサン酸、トリコサン酸、ペンタコサン酸、ヘプタコサン酸等を挙げることができる。

【0090】また、奇数の炭素鎖長を有する脂肪酸の誘導体としては、奇数脂肪酸の脂肪酸残基を含むものであり、人体に使用することができるものであれば、上記奇数の炭素鎖長を有するいずれの誘導体をも用いることができるが、特に好ましい誘導体として次のものが挙げられる。

【0091】

【化16】イ) 下記一般式(I I)または(I I I)で示されるモノグリセライド、

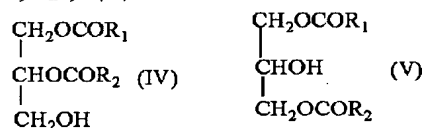
18



ここで、上記式中、Rは偶数の炭素鎖長を有する直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基を表わす。

【0092】

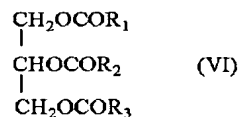
【化17】ロ) 下記一般式(I V)又は(V)で表わされるジグリセライド



【0093】但し、上記式中、R₁及びR₂は、それぞれ直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基であって、これらのうち少なくとも一方は、偶数の炭素鎖長を有する直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基を表わす。R₁又はR₂のいずれか一方が偶数の炭素鎖長を有する直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基であれば本発明の効果が得られ、他の一方は奇数の炭素鎖長を有する直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基であってもよい。しかしながら、R₁及びR₂がともに偶数の炭素鎖長を有する直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基であることがより好ましい。

【0094】

【化18】ハ) 下記一般式(V I)で表わされるトリグリセライド、



【0095】ここで、上記式中、R₁、R₂及びR₃は直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基であって、これらのうち少なくとも一つは偶数の炭素鎖長を有する直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基を表わす。R₁、R₂又はR₃のいずれか一つ以上が偶数の炭素鎖長を有する直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基であれば、本発明の効果が得られ、他のものは奇数の炭素鎖長を有する直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基であってもよい。しかし、R₁、R₂及びR₃のうち2つ以上がともに偶数の炭素鎖長を有する直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基であることが好ましい。さらに、R₁、R₂及びR₃のすべてが偶数の炭素鎖長を有する直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基であることがより好ましい。

【0096】ニ) 下記一般式(V I I)で表わされる脂肪酸塩、



ここで、上記式中、Rは偶数の炭素鎖長を有する直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基を表わす。また、Mは金属原子又はアンモニウムイオンを表わす。更に、nは

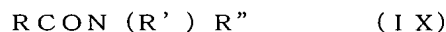
Mの価数に対応した整数を表わす。

【0097】ホ) 下記一般式(VIII)で表わされるエステル



ここで、上記式中、Rは偶数の炭素鎖長を有する直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基を表わす。また、R'は炭素原子数が偶数の1価若しくは2価の脂肪族アルコール残基、ポリオキシエチレン残基、ソルビタン残基、又はショ糖残基を表わす。

【0098】へ) 下記一般式(IX)で表わされるアミド、



ここで、上記式中、Rは偶数の炭素鎖長を有する直鎖状

又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基を表わす。また、R'、R''は、それぞれ水素原子、アルキル基又はヒドロキシアルキル基又はアルカノイル基のいずれかを表わす。

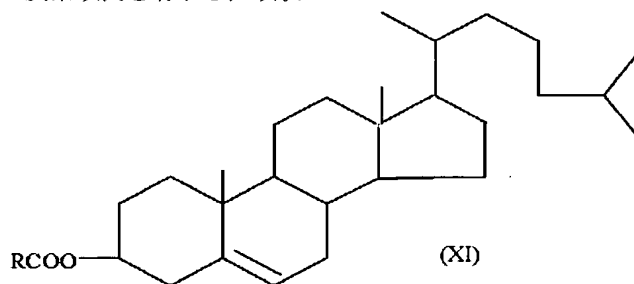
【0099】ト) 下記一般式(X)で表わされる二塩基酸及びその塩、



ここで、上記式中、Rは、奇数の炭素鎖長を有する直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基を表わす。

【0100】

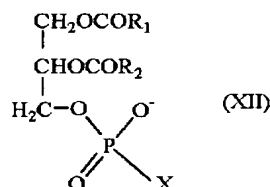
【化19】チ) 下記一般式(XI)で表わされるステロールエステル、



ここで、上記式中、Rは、偶数の炭素鎖長を有する直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基を表わす。

【0101】

【化20】リ) 下記一般式(XII)で表わされるリン脂質、

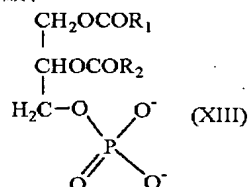


【0102】ここで、上記式中、R₁及びR₂は脂肪族炭化水素残基であって、これらのうちどちらか一方は、偶数の炭素鎖長を有する直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基を表わす。また、Xはコリン残基、エタノールアミン残基、セリン残基又はイノシトール残基を表わす。

【0103】

【化21】ヌ) 下記一般式(XIII)で表わされるフ

ォスファチジン酸、

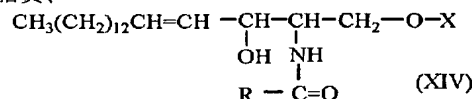


ここで、上記式中、R₁及びR₂は脂肪族炭化水素残基であって、これらのうちどちらか一方は、偶数の炭素鎖長を有する直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基を表わ

す。

【0104】

【化22】ル) 下記一般式(XIV)で表わされスフィンゴ脂質、



30 ここで、上記式中、Rは、偶数の炭素鎖長を有する直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基を表わす。また、Xは糖残基、リン酸残基又はアミン塩基残基を表わす。

【0105】本発明で養毛成分として使用される奇数の炭素鎖長を有する脂肪族アルコール(以下、奇数鎖脂肪族アルコール)としては、炭素鎖を構成している炭素原子の数が奇数のものであれば、その炭素鎖は飽和又は不飽和のいずれのものであってもよく、また、不飽和の場合、複数の二重結合を含んでいてもよい。更に、アルコールは低級アルコールでも高級アルコールでもよく、第一級、第二級並びに第三級のいずれであっててもよい。

【0106】好ましい上記奇数鎖脂肪族アルコールとして、例えばn-プロピルアルコール、n-アミルアルコール、n-ヘプチルアルコール、n-ノニルアルコール、n-ウンデシルアルコール、n-トリデシルアルコール、n-ペンタデシルアルコール、n-ヘプタデシルアルコール、n-ノナデシルアルコール、n-ウンエイコシルアルコール、n-トリコシルアルコール、n-ペントコシルアルコール等を挙げることができる。

【0107】また、本発明の養毛剤組成物には、このような奇数鎖脂肪族アルコールの誘導体も使用することが

できる。その代表的な誘導体としては、例えば奇数鎖脂肪酸族アルコールのエステル化物及びエーテル化物を挙げることができる。

【0108】好ましいエステル化物としては、例えば上記奇数鎖脂肪酸族アルコールと、脂肪酸カルボン酸（特に炭素数2～24のものが好ましい）、コハク酸、クエン酸、フマル酸、乳酸、ピルビン酸、リンゴ酸又はオキザロ酢酸等の有機酸及びリン酸等の無機酸とのエステル化物を挙げることができる。

【0109】好ましいエーテル化物としては、例えば上記奇数鎖脂肪酸族アルコールと、脂肪酸アルコール（炭素数2～24のものが特に好ましい）又はグリセリン、ポリグリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール等の多価アルコール、又はブドウ糖、リボース、ガラクトース、アラビノース、マンノース、キシロース、ソルビトール、マンニトース等の糖類とのエーテル化物を挙げることができる。

【0110】また、上記エーテル化物は、例えばグリセリンのジ-又はトリ-奇数鎖アルコキシドのように、1分子内に2以上の奇数鎖脂肪酸族アルコール残基を含んでもよい。なお、本発明の組成物に使用される奇数鎖脂肪酸族アルコールの誘導体は、人体に悪影響を与えなければ、上述した奇数鎖脂肪酸族アルコールの残基を含んでいるだけでよい。従って、上述のエステル化物における酸残基及びエーテル化物におけるアルコール残基、糖残基は種々の置換基で置換されてもよい。

【0111】本発明の養毛剤組成物において、これらの奇数の炭素鎖長を有する脂肪酸若しくはその誘導体及び奇数の炭素鎖長を有する脂肪酸族アルコール若しくはその誘導体から選ばれる化合物は、必要に応じて1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

【0112】本発明の養毛剤組成物にこれらの奇数の炭素鎖長を有する脂肪酸若しくはその誘導体及び奇数の炭素鎖長を有する脂肪酸族アルコール若しくはその誘導体から選ばれる化合物を配合する場合、その配合量は、組成物全量に対して、0.001～40%、特に0.1～20%配合することが好ましい。配合量が少なすぎると、十分な養毛効果が得られない場合があり、多すぎると、それ以上の効果の向上が期待できず、不経済となる場合がある。

【0113】本発明の外用組成物を養毛剤組成物として調製する場合、本発明の効果を妨げない範囲で通常養毛剤に配合される成分を配合することができ、例えば養毛成分の効果を増強させるために、既知の薬効成分、例えば、血行促進剤、細胞賦活剤、抗男性ホルモン剤、抗菌・抗炎症剤、保湿剤、ビタミン剤、アミノ酸類等を配合することができる。また、上記薬効成分以外の任意の成分、例えば、精製水、エタノール、多価アルコール、セルロース類、上記以外の界面活性剤、油脂類、エステル油、高分子樹脂、色材、香料、紫外線吸収剤等を配合す

ることができ、これらは本発明の効果を妨げない範囲で常用量配合することができる。

【0114】本発明の外用組成物を養毛剤組成物として調製する場合、均一溶液、ローション、ジェル、クリーム、エアゾールなどの形態として用いることができ、各形態の常法に準じて製造することができる。そして、各形態の常法に従って常用量で使用することによって、優れた養毛効果が速やかに発揮される。

【0115】本発明の外用組成物は、毛髪用化粧料として調製しても好適であり、この場合、前述の必須成分のほかに、本発明の目的を損なわない範囲であれば、化粧品として使用可能な、固形油脂、液状油、皮膜形成性高分子化合物、上記以外の界面活性剤、多価アルコール、シリコン及びその誘導体、蛋白加水分解物及びその誘導体、香料、色素、防腐剤、紫外線吸収剤、pH調整剤、増粘剤、エタノールや水などの溶剤などを、またエアゾール形式にする場合には液化石油ガスやDMEなどの噴射剤を配合することができる。これらの成分は1種類を単独で用いても、2種以上を組合わせて用いても良い。その添加方法も特に制限はなく、毛髪用化粧料を調製の適当な段階で適宜配合できる。

【0116】本発明の毛髪用化粧料は、べたつきが少なく、頭髪へなじませやすい優れたもので、例えば液状、スプレー状、フォーム状、クリーム状、ジェル状、ワックス状などの各種剤型に調製して、整髪剤、トリートメント等として幅広く利用することができる。

【0117】

【実施例】以下に本発明の実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。なお、以下の例及び表において、%は質量基準である。

【0118】（1）半永久染毛剤

表1に示す処方にしたがって実施例及び比較例の染毛剤組成物を調製した。各実施例及び比較例の染毛剤組成物について、以下の性能試験を行い、下記評価基準により評価した。結果を表1に併記する。

【0119】＜染毛力評価＞ヤギ毛束1gに、各染毛剤組成物1gを均一に塗布した後、15分間放置し、シャンプーした。その後、乾燥して、染毛力を下記評価基準により評価した。

【0120】＜評価基準＞

- 良く染まっている
- △ やや染まっている
- × 染まっていない

【0121】＜シャンプー堅牢性評価＞上記のように処理したヤギ毛束を、シャンプー処理30回を行い、そのときの染まり具合を下記評価基準により評価した。

【0122】＜評価基準＞

- 良く染まっている
- △ やや染まっている

× 染まっていない

【0123】＜皮膚染着除去性＞各酸性染毛剤組成物を人の前腕部に塗布し、15分間放置した後、水洗し、市販のステインリムーバーを脱脂綿に含有させ、3分間湿布した。そして、染毛剤組成物の皮膚除去性を下記評価基準により評価した。

【0124】＜評価基準＞

○ 除去できた

△ やや着色が残っている

× ほとんど除去できず、着色が残っている

実施例

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	黒401号	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	紫401号	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
B 成分	エタノール	25	25	25	25	20	20	20	20	5	5	5	5
	ベンジールアルコール	6	6	6	6								
	グリセリンカーボネート プロピルエーテル					10	10	10	10				
	プロピルベンカボネート									20	20	20	20
C	グリコール酸	7	7	7		7	7	7		7	7	7	
	乳酸				5				5				5
D 成分	D-1	1			1	1				1			1
	D-2		1				1		1		1		
	D-3			1				1				1	
	ヒドロキシエチルセルロース	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	精製水	バランス											
	pH	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	染毛力	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	シャンプー堅牢性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	皮膚染着除去性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	均一染毛性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0125】＜均一染毛性＞ヤギ毛束1gに、各染毛剤組成物1gを均一に塗布した後、15分間放置し、シャンプーした。その後、乾燥して、染まりの色むらを下記評価基準により評価した。

【0126】＜評価基準＞

○ 均一に染まっている

△ やや色むらがある

× 色むらがある

【0127】

10 【表1】

(配合量；質量%、合計100%)

【0128】

【表2】

比較例

(配合量；質量%、合計100%)

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
A	黒401号	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	紫401号	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
B 成分	エタノール	25	25	25	20	20	20	5	5	5
	ベンジールアルコール	6	6	6						
	グリセリンカーボネートプロ ピルエーテル				10	10	10			
	プロピルベンカボネート							20	20	20
C	グリコール酸	7		7	7		7	7		7
	乳酸		7			7			7	
	D-4	1	1		1	1		1	1	
	ヒドロキシエチルセルロース	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	精製水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
	pH	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	染毛力	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	シャンプー堅牢性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	皮膚染着除去性	○	○	△	○	○	△	○	○	△
	均一染毛性	△	△	×	△	△	×	△	△	×

【0129】なお、表1及び表2中の成分の略記号を下 50 記に示す。

(D) 成分のノニオン界面活性剤

D-1 炭素数 13 を主成分とする分岐含有高級アルコール 1 モル (三菱化学 (株) 製、ダイアドール 13、直鎖率 60%) に、15 モルの酸化エチレンを付加させたノニオン界面活性剤 (Yi = 93%)

D-2 炭素数 13 を主成分とする分岐含有高級アルコール 1 モル (三菱化学 (株) 製、ダイアドール 13、直鎖率 60%) に、15 モルの酸化エチレンを付加させたノニオン界面活性剤 (Yi : 69%)

D-3 炭素数 13 を主成分とする分岐含有高級アルコール 1 モル (三菱化学 (株) 製、ダイアドール 13、直鎖率 60%) に、18 モルの酸化エチレンを付加させた

成分名

炭素数 13 を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール 1 モル (三菱化学 (株) 製、ダイアドール 13、直鎖率 60%) に、5 モルの酸化エチレンを付加させたノニオン界面活性剤 (Yi = 93%)

黒色 401 号

赤色 227 号

エタノール

ヒドロキシエチルセルロース

グリセリンカーボネートアリルエーテル

アリルグリセリルエーテル

ポリエチレングリコール 1500

乳酸・クエン酸緩衝液 (pH3 となるに必要な量)

香料

水

合計

配合量 (質量%)

5.0

0.1

0.1

20

2.0

5.0

5.0

1.5

適量

適量

バランス量

100

【0131】得られた毛髪処理剤組成物について実施例 1 と同様に染色性を評価したところ、実施例 1 と同様に染毛性、堅牢性、皮膚染着除去性に優れ、なおかつ色む

ら無く均一に染まっていた。

【0132】[実施例 14] 下記組成の茶色染毛用の毛髪処理剤組成物を常法に準じて調製した。

成分名

炭素数 13 を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール 1 モル (三菱化学 (株) 製、ダイアドール 13、直鎖率 60%) に、15 モルの酸化エチレンを付加させたノニオン界面活性剤 (Yi = 69%)

紫色 401 号

橙色 205 号

赤色 204 号

黒色 401 号

エタノール

キサントガン

グリセリンカーボネートイソプロピルエーテル

イソプロピルグリセリルエーテル

ポリエチレングリコール 1000

セリン

乳酸・クエン酸 Na 緩衝液 (pH3 となるに必要な量)

香料

水

合計

配合量 (質量%)

5.0

0.07

0.2

0.01

0.03

10

1.0

5.0

10

1.5

0.5

適量

適量

バランス量

100

【0133】得られた毛髪処理剤組成物について実施例 1 と同様に染色性を評価したところ、実施例 1 と同様に

染毛性、堅牢性、皮膚染着除去性に優れ、なおかつ色むら無く均一に染まっていた。

【0134】〔実施例15〕下記組成の茶色染毛用の毛

髪処理剤組成物を常法に準じて調製した。

成分名	配合量 (質量%)
炭素数13を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール1モル (三菱化学 (株) 製、ダイアドール13、直鎖率60%) に、5モルの酸化エチレンを付加させたノニオン界面活性剤 (Yi = 58%)	5.0
黒色401号	0.1
赤色227号	0.1
エタノール	20
N-ビニルピロリドン-N, N-ジメチルアミノメタクリレート共重合体の部分架橋物	2.0
炭酸プロピレン	5.0
プロピレングリコール	5.0
ポリエチレングリコール1500	1.5
グリシン	0.5
乳酸・クエン酸緩衝液 (pH3となるに必要な量)	適量
香料	適量
水	バランス量
合計	100

【0135】得られた毛髪処理剤組成物について実施例1と同様に染色性を評価したところ、実施例1と同様に20 染毛性、堅牢性、皮膚染色除去性に優れ、なおかつ色む

ら無く均一に染まっていた。

【0136】〔実施例16〕下記組成の茶色染毛用の毛

髪処理剤組成物を常法に準じて調製した。

成分名	配合量 (質量%)
炭素数13を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール1モル (三菱化学 (株) 製、ダイアドール13、直鎖率60%) に、5モルの酸化エチレンを付加させたノニオン界面活性剤 (Yi = 69%)	5.0
紫色401号	0.07
橙色205号	0.2
赤色204号	0.01
黒色401号	0.03
エタノール	10
セピゲル305	10.0
ベンジルアルコール	5.0
グリセリンカーボネートアリアルエーテル	10
アリアルグリセリルエーテル	5.0
ポリエチレングリコール1000	1.5
セリン	0.5
乳酸・クエン酸Na緩衝液 (pH3となるに必要な量)	適量
香料	適量
水	バランス量
合計	100

【0137】得られた毛髪処理剤組成物について実施例1と同様に染色性を評価したところ、実施例1と同様に20 染毛性、堅牢性、皮膚染色除去性に優れ、なおかつ色む

ら無く均一に染まっていた。

【0138】〔実施例17〕下記組成の茶色染毛用の毛

髪処理剤組成物を常法に準じて調製した。

成分名	配合量 (質量%)
炭素数13を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール1モル (三菱化学 (株) 製、ダイアドール13、直鎖率60%) に、5モルの酸化エチレンを付加させたノニオン界面活性剤 (Yi = 93%)	5.0
黒色401号	0.1
赤色227号	0.1
エタノール	20

29	30
ヒドロキシエチルセルロース	2. 0
炭酸プロピレン	5. 0
プロピレングリコール	3. 0
プロモイスW-N E	1. 5
グリセリンカーボネートアリルエーテル	5. 0
アリルグリセリルエーテル	5. 0
ポリプロピレングリコール	1. 5
乳酸・クエン酸緩衝液 (p H 3 となるに必要な量)	適量
香料	適量
水	バランス量
合計	100

【0139】得られた毛髪処理剤組成物について実施例 1 と同様に染色性を評価したところ、実施例 1 と同様の優れた染色性を示した。また、皮膚に対する刺激はほとんど見られなかった。

【0140】

〔実施例 18〕 カラーリングリンス

炭素数 13 を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール 1 モル (三菱化学 (株) 製、ダイアドール 13、直鎖率 60%) に、5 モルの酸化エチレンを付加させたノニオン界面活性剤 (Y i = 93%)	5%
塩化アルキルトリメチルアンモニウム	0. 7%
セタノール/ステアリルアルコール (容量比 1 : 1 の混合物)	2. 5%
ポリオキシエチレン (付加モル数 30) グリセリルモノイソステアレート	1%
プロピレングリコール	7%
ベンジルアルコール	2%
グリコール酸	2%
グリシン	2%
黒色 401 号	0. 007%
紫色 401 号	0. 008%
精製水	残部

合 計 100%

【0141】実施例 18 に示す組成物を適量とり、シャンプー直後の濡れた毛束に塗布し、5 分間室温にて放置後、流水にて洗浄した。毛束はきれいな赤みを帯びた黒色に染まり、染毛性、堅牢性、皮膚染色除去性に優れ、なおかつ色むらなく均一に染まっていた。

【0142】

〔実施例 19〕 カラーリングリンス

炭素数 13 を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール 1 モル (三菱化学 (株) 製、ダイアドール 13、直鎖率 60%) に、15 モルの酸化エチレンを付加させたノニオン界面活性剤 (Y i = 69%)	3. 5%
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	0. 8%
セタノール/ステアリルアルコール (容量比 1 : 1 の混合物)	2. 5%
ソルビタンセスキオレエート	1%
ジメチルポリシロキサン	1. 5%
イソプロピルパルミテート	1. 4%
ポリオキシエチレン (付加モル数 30) 硬化ヒマシ油ステアレート	0. 7%
ベンジルアルコール	5%
リンゴ酸	7%
プロピレングリコール	1%
アロキサン	1. 5%
ケラチン加水分解物	1. 5%
精製橙 205 号	0. 1%

31	32
黄色 203 号	0.2%
赤 106 号	0.04%
赤 227 号	0.06%
精製黒 401 号	0.15%
精製水	残部
合 計	100%

【0143】実施例 19 に示す組成物を適量とり、シャンプー直後の濡れた毛束に塗布し、5 分間室温にて放置後、流水にて洗浄した。毛束はきれいな赤みを帯びた黒

色に染まり、染毛性、堅牢性、皮膚染着除去性に優れ、なおかつ色むらなく均一に染まっていた。

【0144】

[実施例 20] カラーリングトリートメント

炭素数 13 を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール 1 モル（三菱化学（株）製、ダイアドール 13、直鎖率 60%）に、18 モルの酸化エチレンを付加させた

ノニオン界面活性剤（Y i : 58%）	2.5%
塩化ジステアリルジメチルアンモニウム	0.8%
塩化セチルトリメチルアンモニウム	1%
セタノール／ステアリルアルコール（容量比 3 : 7 の混合物）	3%
ラノリン	0.5%
ポリオキシエチレンラウリルエーテルサルファイト	0.2%
ポリオキシエチレン（付加モル数 20）硬化ヒマシ油トリイソステアレート	1%
ポリオキシエチレン（付加モル数 25）トリメチロールプロパンイソステアレート	0.5%
ポリオキシエチレン（付加モル数 40）ノニルフェニルエーテル	0.15%
ベンジルアルコール	3%
クエン酸	1.5%
ポリエチレングリコール	0.5%
加水分解シルク水溶液	5%
黄色 203 号	0.2%
赤 106 号	0.04%
赤 227 号	0.06%
精製紫 401 号	0.04%
精製黒 401 号	0.15%
精製水	残部
合 計	100%

【0145】実施例 20 に示す組成物を適量とり、シャンプー、リンス直後の濡れた毛束に塗布し、5 分間室温にて放置後、流水にて洗浄した。毛束はきれいな赤みを

帯びた青色に染まり、染毛性、堅牢性、皮膚染着除去性に優れ、なおかつ色むらなく均一に染まっていた。

【0146】

(2) 永久染毛剤

[実施例 21] 2 剤式染毛剤

(第 1 剤)

炭素数 13 を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール 1 モル（三菱化学（株）製、ダイアドール 13、直鎖率 60%）に、5 モルの酸化エチレンを付加させたノ

ニオン界面活性剤（Y i = 93%）	5%
硫酸トルエン-2, 5-ジアミン	3%
無水亜硫酸ナトリウム	0.5%
エデト酸 4 ナトリウム 4 水和物	0.2%
50%塩化ステアリルトリメチルアンモニウム溶液	2.5%
プロピレングリコール	5%
エタノール	10%

33	34
ヒドロキシエチルセルロース	2%
モノエタノールアミン	2.4%
色素 (赤色 106 号)	0.001%
精製水	残部
合計	100%
モノエタノールアミンで最終 pH を 9.5 に調整	

【0147】

(第 2 剤)	
35%過酸化水素水	14.3%
60%1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸溶液	0.8%
N-ビニルピロリドン-N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体の部分架橋物	2.5%
プロピレングリコール	10%
50%塩化ステアリルトリメチルアンモニウム溶液	1%
乳酸	0.2%
色素 (精製黒色 401 号)	0.001%
精製水	残部
合計	100%
乳酸で最終 pH を 4 に調整。	

【0148】

20

【実施例 22】 2 剤式染毛剤

(第 1 剤)

炭素数 13 を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール 1 モル (三菱化学 (株) 製、ダイアドール 13、直鎖率 60%) に、15 モルの酸化エチレンを付加させたノニオン界面活性剤 (Yi = 69%)		8%
硫酸トルエン-2,5-ジアミン		2.5%
パラアミノフェノール		0.5%
パラアミノオルトクレゾール		0.1%
無水亜硫酸ナトリウム		0.5%
エデト酸 4 ナトリウム 4 水和物		0.2%
50%塩化ステアリルトリメチルアンモニウム溶液		2.5%
プロピレングリコール		5%
エタノール		20%
ヒドロキシエチルセルロース		2%
モノエタノールアミン		2%
色素 (赤色 106 号)		0.001%
精製水	残部	
合計		100%
モノエタノールアミンで最終 pH を 9.5 に調整		

【0149】

40

(第 2 剤)

35%過酸化水素水	14.3%
フェナセチン	0.3%
N-ビニルピロリドン-N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体の部分架橋物	2.0%
アルギン酸ナトリウム	0.5%
1,3-ブチレングリコール	10%
50%塩化ステアリルトリメチルアンモニウム溶液	1%
エタノール	10%
乳酸	0.2%

35	36
色素 (精製黒色 401 号)	0.001%
精製水	残部
合計	100%
乳酸で最終 pH を 4 に調整	

【0150】

〔実施例 23〕 2 剤式染毛剤

(第 1 剤)

炭素数 13 を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール 1 モル (三菱化学 (株) 製、ダイアドール 13、直鎖率 60%) に、18 モルの酸化エチレンを付加させたノニオン界面活性剤 (Yi = 58%)		10%
硫酸トルエン-2, 5-ジアミン		2.5%
パラアミノフェノール		0.5%
無水亜硫酸ナトリウム		0.5%
エデト酸 4 ナトリウム 4 水和物		0.2%
50% 塩化ステアリルトリメチルアンモニウム溶液		2.5%
プロピレングリコール		5%
エタノール		10%
キサンタンガム		2%
強アンモニア水		適量
色素 (赤色 106 号)		0.001%
精製水	残部	
合計		100%

強アンモニア水で最終 pH を 9.5 に調整

【0151】

(第 2 剤)

35% 過酸化水素水	14.3%
60% 1-ヒドロキシエタン-1-ジホスホン酸溶液	0.8%
N-ビニルピロリドン-N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体の部分架橋物	1.5%
カルボキシメチルセルロース	1.0%
プロピレングリコール	10%
50% 塩化ステアリルトリメチルアンモニウム溶液	1%
乳酸	0.2%
色素 (黄色 203 号)	0.001%
精製水	残部
合計	100%

乳酸で最終 pH を 4 に調整

【0152】

〔実施例 24〕 2 剤式染毛剤

(第 1 剤)

炭素数 13 を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール 1 モル (三菱化学 (株) 製、ダイアドール 13、直鎖率 60%) に、5 モルの酸化エチレンを付加させたノニオン界面活性剤 (Yi = 93%)		5%
硫酸トルエン-2, 5-ジアミン		2.5%
パラアミノフェノール		0.1%
メタフェニレンジアミン		0.05%
無水亜硫酸ナトリウム		0.5%
エデト酸 4 ナトリウム 4 水和物		0.2%
50% 塩化ステアリルトリメチルアンモニウム溶液		2.5%
グリセリン		5%

37	38
エタノール	10%
ヒドロキシエチルセルロース	2%
モノエタノールアミン	2%
色素 (だいだい色 205 号)	0.001%
精製水	残部
合計	100%
モノエタノールアミンで最終 pH を 9.5 に調整	

【0153】

(第2剤)	
35%過酸化水素水	14.3%
60%1-ヒドロキシエタン-1-ジホスホン酸溶液	0.8%
N-ビニルピロリドン-N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体の部分架橋物	2.5%
プロピレングリコール	10%
50%塩化ステアリルトリメチルアンモニウム溶液	1%
乳酸	0.2%
色素 (精製黒色 401 号)	0.001%
精製水	残部
合計	100%
乳酸で最終 pH を 4 に調整	

【0154】

【実施例 25】 2 剤式染毛剤

(第1剤)	
炭素数 13 を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール 1 モル (三菱化学 (株) 製、ダイアドール 13、直鎖率 60%) に、15 モルの酸化エチレンを付加させたノニオン界面活性剤 (Yi = 69%)	
5, 6-ジヒドロキシインドリン臭素酸塩	1%
5, 6-ジヒドロキシインドール塩酸塩	1%
N-エチル-5, 6-ジヒドロキシインドール塩酸塩	0.05%
リノール酸	0.2%
オレイルアルコール	0.2%
無水亜硫酸ナトリウム	3%
エデト酸 4 ナトリウム 4 水和物	0.2%
50%塩化ステアリルトリメチルアンモニウム溶液	2.5%
プロピレングリコール	5%
エタノール	10%
ヒドロキシエチルセルロース	2%
強アンモニア水	適量
色素 (赤色 106 号)	0.001%
精製水	残部
合計	100%
モノエタノールアミンで最終 pH を 9.5 に調整	

【0155】

(第2剤)	
35%過酸化水素水	14.3%
60%1-ヒドロキシエタン-1-ジホスホン酸溶液	0.8%
N-ビニルピロリドン-N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体の部分架橋物	2.5%
プロピレングリコール	10%
50%塩化ステアリルトリメチルアンモニウム溶液	1%

39	40
リン酸	適量
色素 (精製黒色 401 号)	0.001%
精製水	残部
合計	100%

乳酸で最終 pH を 3.5 に調整

【0156】

[実施例 26] 2 剤式染毛剤

(第 1 剤)

炭素数 13 を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール 1 モル (三菱化学 (株) 製、ダイアドル 13、直鎖率 60%) に、5 モルの酸化エチレンを付加させたノニオン界面活性剤 (Yi = 93%)

5, 6-ジヒドロキシインドリン臭素酸塩	1%
5, 6-ジヒドロキシインドール塩酸塩	1%
N-エチルー 5, 6-ジヒドロキシインドール塩酸塩	0.05%
リノール酸	0.2%
オレイルアルコール	0.2%
無水亜硫酸ナトリウム	3%
エデト酸 4 ナトリウム 4 水和物	0.2%
50%塩化ステアリルトリメチルアンモニウム溶液	2.5%
プロピレングリコール	5%
エタノール	10%
ヒドロキシエチルセルロース	1%
キサントガム	1%
モノエタノールアミン	2%
色素 (赤色 106 号)	0.001%
精製水	残部
合計	100%

モノエタノールアミンで最終 pH を 9.5 に調整

【0157】

(第 2 剤)

35%過酸化水素水	14.3%
60%1-ヒドロキシエタン-1-ジホスホン酸溶液	0.8%
N-ビニルピロリドン-N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体の部分架橋物	1%
アルギン酸ナトリウム	1%
ヒドロキシエチルセルロース	0.5%
プロピレングリコール	10%
50%塩化ステアリルトリメチルアンモニウム溶液	1%
クエン酸	0.2%
色素 (青色 1 号)	0.001%
精製水	残部
合計	100%

乳酸で最終 pH を 4 に調整

【0158】

[実施例 27] 2 剤式染毛剤

(第 1 剤)

炭素数 13 を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール 1 モル (三菱化学 (株) 製、ダイアドル 13、直鎖率 60%) に、18 モルの酸化エチレンを付加させたノニオン界面活性剤 (Yi = 58%)

硫酸トルエン-2, 5-ジアミン	2.5%
------------------	------

41	42
パラアミノフェノール	0.5%
レゾルシン	1%
無水亜硫酸ナトリウム	3%
エデト酸 4 ナトリウム 4 水和物 50%	0.2%
50%塩化ステアリルトリメチルアンモニウム溶液	2.5%
グリセリン	5%
エタノール	10%
ヒドロキシエチルセルロース	1%
カルボキシメチルセルロース	0.5%
アガロース	0.5%
モノエタノールアミン	2%
色素 (赤色 106 号)	0.001%
精製水	残部
合計	100%
モノエタノールアミンで最終 pH を 9.5 に調整	

【0159】

(第2剤)	
35%過酸化水素水	14.3%
60%1-ヒドロキシエタン-1-ジホスホン酸溶液	0.8%
N-ビニルピロリドン-N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体の部分架橋物	1.5%
キサントガム	1.0%
プロピレングリコール	10%
50%塩化ステアリルトリメチルアンモニウム溶液	1%
クエン酸	0.2%
色素 (精製黒色 401 号)	0.001%
精製水	残部
合計	100%
乳酸で最終 pH を 4 に調整	

【0160】

30

【実施例 28】 2 剤式染毛剤

(第1剤)

炭素数 13 を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール 1 モル (三菱化学 (株) 製、ダイアドール 13、直鎖率 60%) に、15 モルの酸化エチレンを付加させたノニオン界面活性剤 (Yi = 93%)		7.5%
パラフェニレンジアミン		2.5%
メタアミノフェノール		0.5%
パラアミノオルトクレゾール		0.5%
無水亜硫酸ナトリウム		0.5%
エデト酸 4 ナトリウム 4 水和物		0.2%
50%塩化ステアリルトリメチルアンモニウム溶液		2.5%
プロピレングリコール		5%
エタノール		10%
ヒドロキシエチルセルロース		1%
キサントガム		1%
モノエタノールアミン		2%
色素 (赤色 106 号)		0.001%
精製水		残部
合計		100%
モノエタノールアミンで最終 pH を 9.5 に調整		

【0161】

(第2剤)

35%過酸化水素水	14.3%
60%1-ヒドロキシエタン-1-ジホスホン酸溶液	0.8%
N-ビニルピロリドン-N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体の部分架橋物	1.5%
カルボキシメチルセルロース	1.0%
プロピレングリコール	10%
50%塩化ステアリルトリメチルアンモニウム溶液	1%
グリコール酸	適量
色素(精製黒色401号)	0.001%
精製水	残部
合計	100%

グリコール酸で最終pHを4に調整

【0162】

[実施例29] 1剤式染毛剤

炭素数13を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール1モル(三菱化学(株)製、ダイアドール13、直鎖率60%)に、15モルの酸化エチレンを付加させたノニオン界面活性剤(Yi=93%)		5.5%
パラフェニレンジアミン		1.0%
2,5-ジアミノトルエン硫酸塩		2.0%
メタフェニレンジアミン		0.5%
パラアミノフェノール		0.5%
2-(2'-ヒドロキシエチルアミノ)-5-アミノトルエン硫酸塩		0.15%
オレイン酸		0.2%
オレイルアルコール		0.2%
β -サイクロデキストリン		1.0%
アセチルシステイン		1.0%
ラッカーゼ		1.0%
キサンタンガム		0.5%
ソルビタンモノラウレート		1.0%
エタノール		10.0%
グリコール酸		0.2%
精製水		バランス
合計		100%

モノエタノールアミンにて最終pHを7.5に調整

【0163】

[実施例30] 1剤式染毛剤

炭素数13を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール1モル(三菱化学(株)製、ダイアドール13、直鎖率60%)に、18モルの酸化エチレンを付加させたノニオン界面活性剤(Yi=58%)		5%
5,6-ジヒドロキシインドリン臭素酸塩		1.0%
5,6-ジヒドロキシインドール塩酸塩		1.0%
N-エチル-5,6-ジヒドロキシインドール塩酸塩		0.05%
リノール酸		0.2%
オレイルアルコール		0.2%
β -サイクロデキストリン		1.0%
アセチルシステイン		1.0%
ラッカーゼ		1.0%

45	46
ヒドロキシエチルセルロース	0.5%
ヤシ油脂肪酸アシルーグルタミン酸ナトリウム	1.0%
エタノール	10.0%
乳酸	0.2%
精製水	バランス
合計	100.0%
モノエタノールアミンにて最終 pH を 7.5 に調整	

【0164】

【実施例 31】 1 剤式染毛剤

炭素数 13 を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール 1 モル（三菱化学（株）製、ダイアドール 13、直鎖率 60%）に、15 モルの酸化エチレンを付加させたノニオン界面活性剤（Yi = 69%）		8%
2, 5-ジアミノトルエン硫酸塩		2.0%
メタフェニレンジアミン		0.5%
メタアミノフェノール		0.5%
レゾルシン		0.1%
オルトアミノクレゾール		0.05%
オレイン酸		0.2%
β -サイクロデキストリン		1.2%
アセチルシステイン		1.2%
ラッカーゼ		1.0%
キサンタンガム		0.05%
ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド		0.2%
セトステアリアルアルコール		0.6%
POE（20）硬化ひまし油トリイソステアレート		0.2%
モノステアリン酸ソルビタン		0.1%
メチルパラベン		0.3%
グリコール酸		0.2%
精製水		バランス
合計		100.0%

モノエタノールアミンにて最終 pH を 7.5 に調整

【0165】

【実施例 32】 1 剤式染毛剤

炭素数 13 を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール 1 モル（三菱化学（株）製、ダイアドール 13、直鎖率 60%）に、5 モルの酸化エチレンを付加させたノニオン界面活性剤（Yi = 93%）		5%
5, 6-ジヒドロキシインドリン臭素酸塩		1.0%
5, 6-ジヒドロキシインドール塩酸塩		1.0%
N-メチル-5, 6-ジヒドロキシインドリン臭素酸塩		0.05%
リノール酸		0.2%
β -サイクロデキストリン		1.0%
アセチルシステイン		1.0%
ラッカーゼ		1.0%
セトステアリルトリメチルアンモニウムクロライド		0.2%
セトステアリアルアルコール		0.6%
POE（20）硬化ひまし油モノイソステアレート		0.2%
モノステアリン酸ソルビタン		0.1%
メチルパラベン		0.3%
乳酸		0.2%
精製水		バランス

47	48
合計	100.0%
モノエタノールアミンにて最終 pH を 7.5 に調整	

【0166】

〔実施例 33〕 1 剤式染毛剤

炭素数 13 を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール 1 モル（三菱化学（株）製、ダイアドール 13、直鎖率 60%）に、15 モルの酸化エチレンを付加させた	
ノニオン界面活性剤（Y i = 93%）	3.0%
5, 6-ジヒドロキシインドリン臭素酸塩	1.0%
5, 6-ジヒドロキシインドール塩酸塩	1.0%
N-メチルー 5, 6-ジヒドロキシインドリン臭素酸塩	0.05%
N-メチルー 5, 6-ジヒドロキシインドール塩酸塩	0.05%
2, 5-ジアミノトルエン硫酸塩	0.01%
β-サイクロデキストリン	1.0%
アセチルシステイン	1.0%
ラッカーゼ	1.0%
アルキルトリメチルアンモニウムクロライド	0.5%
ヤシ油脂肪酸アシル-L-アルギニンエチル-D, L-ピロリドンカルボン酸塩	0.5%
セトステアリアルアルコール	2.0%
オレイルアルコール	1.0%
POE (40) 硬化ひまし油	0.75%
POE (20) ステアリアルエーテル	0.75%
セスキステアリン酸ソルビタン	1.0%
メチルパラベン	0.3%
プロピレングリコール	5.0%
グリコール酸	0.2%
精製水	バランス
合計	100.0%
モノエタノールアミンにて最終 pH を 7.5 に調整	

【0167】

30

〔実施例 34〕 1 剤式染毛剤

炭素数 13 を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール 1 モル（三菱化学（株）製、ダイアドール 13、直鎖率 60%）に、18 モルの酸化エチレンを付加させた	
ノニオン界面活性剤（Y i = 58%）	7.0%
2, 5-ジアミノトルエン硫酸塩	2.0%
2, 6-ジアミノピリジン	0.05%
N, N-ビス（βヒドロキシル）-p-フェニレンジアミン	0.1%
2-アミノ-5-オルトフェノール	0.5%
2-（2' ヒドロキシアミノ）-5-アミノトルエン	0.15%
リノレイン酸	0.2%
β-サイクロデキストリン	1.0%
アセチルシステイン	1.0%
ラッカーゼ	1.0%
ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	0.5%
ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド	0.5%
セトステアリアルアルコール	2.0%
オレイルアルコール	1.0%
POE (40) グリセリントリイソステアレート	0.75%
POE (20) ラウリルエーテル	0.75%
モノステアリン酸ソルビタン	1.0%

49	50
メチルパラベン	0.3%
プロピレングリコール	5.0%
乳酸	0.2%
精製水	バランス
合計	100.0%

モノエタノールアミンにて最終 pH を 7.5 に調整

【0168】

〔実施例 35〕 1 剤式染毛剤 (トリートメントタイプ)

炭素数 13 を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール 1 モル (三菱化学 (株) 製、ダイアドール 13、直鎖率 60%) に、5 モルの酸化エチレンを付加させたノ

ニオン界面活性剤 (Yi = 93%)	2.0%
2, 5-ジアミノトルエン硫酸塩	5.0%
2-アミノ-4-ニトロフェノール	3.0%
5-アミノオルトクレゾール	1.0%
p-アミノフェノール	1.0%
オレイン酸	0.5%
リノレイン酸	0.5%
β-サイクロデキストリン	2.0%
アセチルシステイン	2.0%
ラッカーゼ	1.0%
ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	0.5%
セチルトリメチルアンモニウムクロライド	0.5%
セトステアリアルアルコール	4.0%
オレイルアルコール	1.0%
オレイン酸エチル	0.5%
パルミチン酸イソプロピル	0.5%
流動パラフィン	1.0%
蜜蝋	0.5%
POE (40) 硬化ひまし油トリイソステアレート	0.25%
POE (20) 硬化ひまし油トリイソステアレート	0.25%
POE (30) ステアリルエーテル	0.75%
モノステアリン酸ソルビタン	1.0%
グリセリンモノステアレート	0.5%
メチルパラベン	0.3%
プロピレングリコール	5.0%
グリコール酸	0.2%
精製水	バランス
合計	100.0%

モノエタノールアミンにて最終 pH を 7.5 に調整

【0169】

40

〔実施例 36〕 1 剤式染毛剤 (トリートメントタイプ)

炭素数 13 を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール 1 モル (三菱化学 (株) 製、ダイアドール 13、直鎖率 60%) に、18 モルの酸化エチレンを付加させた

ノニオン界面活性剤 (Yi = 58%)	6.0%
5, 6-ジヒドロキシインドリン臭素酸塩	1.0%
5, 6-ジヒドロキシインドール塩酸塩	1.0%
N-メチル-5, 6-ジヒドロキシインドリン臭素酸塩	0.5%
N-メチル-5, 6-ジヒドロキシインドール塩酸塩	0.5%
5-アミノインドール塩酸塩	0.25%
2, 3-ジメチル-5, 6-ジヒドロキシインドリン臭素酸塩	0.25%

51	52
オレイン酸	0.5%
リノール酸	0.5%
β -サイクロデキストリン	2.0%
アセチルシステイン	2.0%
ラッカーゼ	1.0%
ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	0.5%
セチルトリメチルアンモニウムクロライド	0.5%
セトステアリルアルコール	4.0%
オレイルアルコール	1.0%
オレイン酸エチル	0.5%
パルミチン酸イソプロピル	0.5%
流動パラフィン	1.0%
蜜蝋	0.5%
POE (40) 硬化ひまし油トリイソステアレート	0.25%
POE (20) 硬化ひまし油トリイソステアレート	0.25%
POE (30) ステアリルエーテル	0.75%
モノステアリン酸ソルビタン	1.0%
グリセリンモノステアレート	0.5%
メチルパラベン	0.3%
プロピレングリコール	5.0%
乳酸	0.2%
精製水	バランス
合計	100.0%
モノエタノールアミンにて最終 pH を 7.5 に調整	

【0170】

【実施例 37】 1 剤式染毛剤 (ジェルタイプ)

炭素数 13 を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール 1 モル (三菱化学 (株) 製、ダイアドール 13、直鎖率 60%) に、1.5 モルの酸化エチレンを付加させた

ノニオン界面活性剤 (Y i = 93%)	2.5%
パラフェニレンジアミン	1.0%
2, 5-ジアミノトルエン硫酸塩	2.0%
メタフェニレンジアミン	0.5%
パラアミノフェノール	0.5%
2-(2'-ヒドロキシエチルアミノ)-5-アミノトルエン硫酸塩	0.15%
オレイン酸	0.2%
β -サイクロデキストリン	1.0%
アセチルシステイン	1.0%
ラッカーゼ	1.0%
キサントガン	0.5%
ヒドロキシエチルセルロース	1.0%
POE (40) ラウリルエーテル	1.0%
POE (30) 硬化ひまし油	1.0%
エタノール	10.0%
グリコール酸	0.2%
精製水	バランス
合計	100.0%

モノエタノールアミンにて最終 pH を 7.5 に調整

【0171】

【実施例 38】 1 剤式染毛剤 (ジェルタイプ)

53

54

炭素数 13 を主成分とする分岐鎖含有高級アルコール 1 モル (三菱化学 (株) 製、ダイアドル 13、直鎖率 60%) に、5 モルの酸化エチレンを付加させたノニオン界面活性剤 (Yi = 93%)		2.5%
5, 6-ジヒドロキシインドリン臭素酸塩		1.0%
5, 6-ジヒドロキシインドール塩酸塩		1.0%
N-エチル-5, 6-ジヒドロキシインドール塩酸塩		0.05%
オレイン酸		0.2%
β -サイクロデキストリン		1.0%
アセチルシステイン		1.0%
ラッカーゼ		1.0%
キサンタンガム		0.5%
ヒドロキシエチルセルロース		1.0%
POE (40) ラウリルエーテル		1.0%
POE (30) 硬化ひまし油		1.0%
エタノール		10.0%
グリコール酸		0.2%
精製水		バランス

合計	100.0%
----	--------

モノエタノールアミンにて最終 pH を 7.5 に調整

【0172】

20

[比較例 10]

(第 1 剤)

パラフェニレンジアミン	2%
レゾルシン	1%
ポリオキシエチレン (10) オレイルエーテル (Yi = 30)	3%
ポリオキシエチレンラウリルエーテルサルファイト	0.2%
セトステアリルアルコール	8%
流動パラフィン	2%
塩化アンモニウム	5%
28% アンモニア水	pH 9.0 とする量
精製水	残部
香料	適量
合計	100.0%

【0173】

(第 2 剤)

過酸化水素	15%
EDTA	0.5%
セタノール	2%
アルキル硫酸ナトリウム	0.5%
ポリオキシエチレン (20) 硬化ひまし油トリイソステアレート	1%
フェナセチン	0.1%
エタノール	10%
精製水	残部
合計	100.0%

【0174】

[比較例 11]

(第 1 剤)

パラフェニレンジアミン	2%
オルトアミノフェノール	0.5%

55	56
メタミノフェノール	1%
ポリオキシエチレン (16) ノニルフェニルエーテル (Y i = 20)	15%
ラウリル硫酸トリエタノールアミン	2%
塩化ベンザルコニウム	1%
ミツロウ	2%
スクワラン	7%
イソステアリン酸	2%
プロピレングリコール	5%
チオグリコール酸	0.1%
炭酸アンモニウム	5%
20%アンモニア水	pH 8.8とする量
精製水	残部
香料	適量
合計	100.0%

【0175】

(第2剤)	
過酸化水素	15%
EDTA	0.5%
セタノール	2%
アルキル硫酸ナトリウム	0.5%
ポリオキシエチレン (25) トリメチロールプロパンイソステアレート	0.1%
精製水	残部
合計	100.0%

【0176】

【表3】

	実施例						
	21	22	23	24	25	26	27
染毛力	○	○	○	○	○	○	○
シャンプー-堅牢性	○	○	○	○	○	○	○
皮膚染着除去性	○	○	○	○	○	○	○
均一染毛性	○	○	○	○	○	○	○
	28	29	30	31	32	33	34
染毛力	○	○	○	○	○	○	○
シャンプー-堅牢性	○	○	○	○	○	○	○
皮膚染着除去性	○	○	○	○	○	○	○
均一染毛性	○	○	○	○	○	○	○
	35	36	37	38	比較例10	比較例11	
染毛力	○	○	○	○	○	○	
シャンプー-堅牢性	○	○	○	○	○	○	
皮膚染着除去性	○	○	○	○	△	△	
均一染毛性	○	○	○	○	△	×	

【0177】表1、表2及び表3から明らかなように、本発明の染毛剤組成物（実施例1～38）は、色素が均等に髪に浸透し、色むらが無く染め上げることができ、染毛性に優れ、肌に付着したときに色素を落としやすい。それに対して本発明のノニオン界面活性剤を欠く場合（比較例1～11）は染毛性、堅牢性は良好であるものの、毛髪に均一に染まらず色むらができてしまう。また活性剤を配合しないと肌染着除去性も悪いことがわかる。

【0178】次に、本発明の外用組成物をステインリムーバー組成物として調製した実施例及び比較例を示す。

【0179】〔実施例39～43及び比較例12、13〕市販の酸性染毛料をヒトの前腕部に約0.5mL塗布し、15分間放置した後、水洗し、表4及び表5に示す組成に従って常法に準じて調製した実施例39～43及び比較例12、13のステインリムーバー組成物をコットンパフに含浸させ、3分間湿布した。そして、染毛剤の除去効果及び均一除去性について、下記の評価方法により評価した。結果を表4及び表5に併記する。

【0180】＜評価方法＞

(1) 除去効果

汚染部の除去効果は、色差を測定することにより、下記

式に従い算出した。

除去率 (%) = (酸性染毛料染色直後－リムーバー除去後) / 酸性染毛料染色直後 × 100

色差計; 日本電色社製 Spectro Color Meter SE2000

【0181】(2) 均一除去性

上記評価法により色素染着部を脱色し、そのときの脱色のされ具合を目視にて判定し、下記評価基準により評価し

た。

<評価基準>

○: 均一に除去されている。

△: 不均一部がある。

×: 全体的に不均一である。

【0182】

【表4】

	Yi	実施例				
		39	40	41	42	43
POE(20)ステアリルエーテル	60	5	5	5	5	3
POE(20)ステアリルエーテル	40					
POE(15)オレイルエーテル	65					3
ビ ⁺ ロ亜硫酸ナトリウム			1			1
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム				1		1
ヘ ⁺ ンシ ⁺ ルアルコール					5	5
エタノール		20	20	20	20	20
精製水		残部	残部	残部	残部	残部
合計 (%)		100	100	100	100	100
除去率 (%)		75	80	78	82	90
均一脱色性		○	○	○	○	○

【0183】

【表5】

	Yi	比較例	
		12	13
POE(20)ステアリルエーテル	60		
POE(20)ステアリルエーテル	40	5	
POE(15)オレイルエーテル	20		5
ビ ⁺ ロ亜硫酸ナトリウム			
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム			
ヘ ⁺ ンシ ⁺ ルアルコール			
エタノール		20	20
精製水		残部	残部
合計 (%)		100	100
除去率 (%)		75	70
均一脱色性		△	×

20 【0184】[実施例44] 下記成分からなるステインリムーバー組成物を実施例39～43と同様の方法で調製した。

配合成分	配合量 (%)
POE (20) セチルエーテル (Yi = 60)	3
エタノール	10
N-メチルピロリドン	8
塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム	0.5
尿素	1
キサントングム	1
クエン酸	適量
精製水	残部
合 計	100

【0185】[実施例45] 下記成分からなるステインリムーバー組成物を実施例39～43と同様の方法で調製した。

配合成分	配合量 (%)
POE (5) ラウリルエーテル (Yi = 65)	3
エタノール	10
グリセリンカーボネートアリルエーテル	8
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	0.5
尿素	1

59	60
トリエタノールアミン	適量
精製水	残部
合 計	100

【0186】〔実施例46〕下記成分からなるステイン 製した。
リムーバー組成物を実施例39～43と同様の方法で調

配合成分	配合量 (%)
POE (30) オクチルドデシルエーテル (Y i = 60)	4
エタノール	10
炭酸ブチレン	10
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	1
尿素	1
クエン酸	適量
精製水	残部
合 計	100

【0187】〔実施例47〕下記成分からなるステイン 製した。
リムーバー組成物を実施例39～43と同様の方法で調

配合成分	配合量 (%)
POE (25) ベヘニルエーテル (Y i = 70)	5
エタノール	15
ベンジルアルコール	2
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	1
ピロ亜硫酸ナトリウム	1
尿素	1
グリコール酸	適量
精製水	残部
合 計	100

【0188】〔実施例48〕下記成分からなるステイン 製した。
リムーバー組成物を実施例39～43と同様の方法で調

配合成分	配合量 (%)
POE (15) ノニルフェニルエーテル (Y i = 55)	3
エタノール	10
ベンジルオキシエタノール	10
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	1
亜硫酸ナトリウム	1
グリコール酸	適量
精製水	残部
合 計	100

【0189】〔実施例49〕下記成分からなるステイン 製した。
リムーバー組成物を実施例39～43と同様の方法で調

配合成分	配合量 (%)
POE (20) ラウリルエーテル (Y i = 60)	2
エタノール	10
アセトフェノン	5
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	1
亜硫酸ナトリウム	1
酒石酸	適量
精製水	残部
合 計	100

【0190】〔実施例50〕下記成分からなるステイン 製した。
リムーバー組成物を実施例39～43と同様の方法で調 50

61	62
配合成分	配合量 (%)
POE (3) セチルエーテル (Y i = 65)	2
エタノール	20
ベンジルアルコール	5
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	1
ピロ亜硫酸ナトリウム	1
クエン酸	適量
精製水	残部
合 計	100

【0191】〔実施例51〕下記成分からなるステイン 10 製した。

リムーバー組成物を実施例39～43と同様の方法で調

配合成分	配合量 (%)
POE (10) ヘキシルデシルエーテル (Y i = 55)	3
エタノール	10
ベンジルオキシエタノール	5
グリセリンカーボネートイソプロピルエーテル	0.5
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	1
亜硫酸水素ナトリウム	1
グリセリン	3
クエン酸	適量
精製水	残部
合 計	100

【0192】〔実施例52〕下記成分からなるステイン 製した。

リムーバー組成物を実施例39～43と同様の方法で調

配合成分	配合量 (%)
POE (30) ステアリルエーテル (Y i = 65)	3
エタノール	10
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	1
ピロ亜硫酸水素ナトリウム	1
グリセリン	3
尿素	1
シラカバエキス	0.001
トリエタノールアミン	適量
精製水	残部
合 計	100

【0193】上記実施例44～52のステインリムーバー組成物は、いずれも染毛剤の除去効果及び均一除去性に優れていた。

【0194】次に、本発明の外用組成物を養毛剤組成物として調製した実施例及び比較例を示す。

【0195】〔実施例53～60及び比較例14～21〕次に示す製造例の各種ノニオン界面活性剤を配合して、表6及び表7に示す組成の養毛剤を常法に準じて調製し、下記に示す試験法でその経皮吸収性及びウサギによる育毛効果を評価した。結果を表6及び表7に併記する。

【0196】〔製造例〕

1. 化合物A: $R^1-O-(CH_2CH_2O)_n-H$ (nは酸化エチレンの平均付加モル数) において、 R^1 がDi a 13/C 12=3/1に由来 n=7モル 酸化エチ

レン付加モル数が3未満のものの占める割合1%未満

Y i = 91%

2. 化合物B: $R^1-O-(CH_2CH_2O)_n-H$ (nは酸化エチレンの平均付加モル数) において、 R^1 がDi a 13/C 12=3/1に由来 n=8モル 酸化エチレン付加モル数が3未満のものの占める割合1%未満

Y i = 88%

3. 化合物C: $R^1-O-(CH_2CH_2O)_n-H$ (nは酸化エチレンの平均付加モル数) において、 R^1 がDi a 13に由来 n=12モル 酸化エチレン付加モル数が3未満のものの占める割合1%未満 Y i = 77%

4. 化合物D: $R^1-O-(CH_2CH_2O)_n-H$ (nは酸化エチレンの平均付加モル数) において、 R^1 がDi a 13に由来 n=15モル 酸化エチレン付加モル数が3未満のものの占める割合1%未満 Y i = 72%

5. 化合物E: $R^1-O-(CH_2CH_2O)_n-(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_m-H$ (n は酸化エチレンの平均付加モル数、 m は酸化プロピレンの平均付加モル数)において、 R^1 がDia13に由来 $n=6$ モル、 $m=1$ モル

6. 化合物F: $R^1-O-(CH_2CH_2O)_n-(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_m-H$ (n は酸化エチレンの平均付加モル数、 m は酸化プロピレンの平均付加モル数)において、 R^1 がDia13に由来 $n=12$ モル、 $m=3$ モル

7. 化合物G: $R^1-O-(CH_2CH_2O)_n-H$ (n は酸化エチレンの平均付加モル数)において、 R^1 がDia13/C12=3/1に由来 $n=4.5$ モル 酸化エチレン付加モル数が3未満のものの占める割合25% $Yi=42\%$

【0197】〔試験方法〕

1) 皮膚透過率の測定

モルモット(Hartley系、雄)の背部皮膚を切り取り、これを垂直型拡散セルのドナーとレセプターの間に表皮側が上になるようにはさんで固定した。次に、レセプター側を生理食塩水で満たした後、攪拌しながら32℃に保温し、続いてドナー側の皮膚上に、被験試料を100 μ l添加した。24時間後に生理食塩水をサンプリングし、皮膚を透過した奇数炭素鎖長を有する脂肪酸誘導体(表6:ペンタデカン酸グリセリド)及び脂肪族アルコール誘導体(表7:n-トリデシルアルコール)

	実施例				比較例			
	53	54	55	56	14	15	16	17
化合物A	0.3							
化合物B		0.5						
化合物C			1.0					
化合物D				2.0				
化合物E					2.0			
化合物F						1.0		
化合物G							0.5	
ペンタデカン酸グリセリド	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
エタノール	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
皮膚透過率(%)	153	174	165	182	103	111	96	100
ウサギ 養毛効果	+++	+++	+++	+++	++	++	++	++

【0201】

〔表7〕

	実施例				比較例			
	57	58	59	60	18	19	20	21
化合物A	1.5							
化合物B		2.0						
化合物C			0.7					
化合物D				0.5				
化合物E					1.0			
化合物F						1.5		
化合物G							0.8	
n-トリデシルアルコール	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
エタノール	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
皮膚透過率(%)	146	165	160	170	101	109	97	100
ウサギ 養毛効果	+++	+++	+++	+++	++	++	++	++

【0202】次に、各種剤型を処方した実施例を示す。

50 【0203】〔実施例61〕下記組成となるように常法

の量を測定した。なお、結果はノニオン界面活性剤を入れない脂肪酸誘導体及び脂肪族アルコール誘導体のみの組成の皮膚透過率を100として、それぞれの組成の透過率を相対値で表わした。

【0198】2) ウサギによる育毛試験

体重約2.5kgの雄ニュージーランドホワイト種ウサギ約15羽を一群とし、背部を除毛して、休止期にあるもののみを実験に供した。休止期にあるものの除毛した背部に被験試料を各0.3mlづつ、週1回30~60日間塗布し、休止期毛が成長期毛に変換するのに要する日数を調べた。なお、養毛効果の指標として用いた「促進日数」とは、無塗布部に比べて、休止期毛から成長期毛への変換が何日間促進されたかを示すものであり、下記評価基準に基づいて評価した。

【0199】

＜ウサギ育毛試験の評価基準＞

評価	促進日数
+++	21日以上
++	14日以上21日未満
+	7日以上14日未満
±	7日未満

【0200】

〔表6〕

合計100質量%

合計100質量%

65

66

に準じて、下記成分を混合、溶解して育毛剤を調製し

た。

成分	配合量
化合物A	0.5%
モノペンタデカン酸グリセリド	3.0%
酢酸d1- α -トコフェロール	0.1%
ヤシ油脂脂肪酸ソルビタン	1.0%
ショ糖ミリスチン酸エステル	0.5%
ビオチン	0.002%
コハク酸	0.3%
センブリエキス	1.0%
ヒノキチオール	0.1%
1-メントール	0.3%
香料*	適量
99.5%エタノール	残部
合計	100.0%

【0204】*：香料については、以下のような配合例が考えられる。

ラベンダー油1.0（香料中の質量%）、レモン油1.0、オレンジ油0.2、イランイラン油1.0、ベンジルベンゾエート10.0、ベンジルアセテート1.0、セレストライド0.5、オイゲノール0.5、ゲラニルニトリル0.5、メチルジヒドロジャスモネート5.0、イソEスーパー1.5、ライムトール0.5、リナロール10.0、リナリルアセテート10.0、リラル10.0、ガンマメチルヨノン3.0、エチレンブシエート1.0、ガラクソライド50%ベンジルベンゾエート溶液1.0、ベータフェニルエチルアルコール5.0、サンタローム0.5、ベチベリルアセテート

1.0、アセチルセレドン2.0、ベルガモット油1.0、グラニオール1.0、セージクラリー油0.5、ヘキシルサリシレート0.5、ジャスミンアブソリュート0.1、ヒドロキシシトロネロール0.1、リグストラール0.1、トリエチルシトレート0.5、ジプロピレングリコール30.0のような配合例が考えられ、配合量は0~0.5%、好ましくは0.01~0.1%が好ましい。

【0205】〔実施例62〕（育毛スプレー）

下記組成となるように常法に準じて、下記原液成分を混合、溶解して原液を調製し、常法に準じて上記原液とLPGとを混合し、適宜容器に充填して育毛スプレーを調製した。

成分	配合量
(原液)	
化合物B	0.2%
ジペンタデカン酸グリセリド	1.0%
ラウリン酸ソルビタン	0.5%
両性ポリマー*	0.2%
オレイン酸エチル	1.0%
クエン酸	0.1%
D-パンテノール	0.3%
ショ糖ラウリン酸エステル	0.5%
1-メントール	0.1%
99.5%エタノール	残部
合計	100.0%

*：N-メタクロイルエチル-N，N-ジメチルアンモニウム・ α -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸アルキル共重合体

【0206】

(希釈用充填液)

上記原液	80%
LPG	20%
合計	100.0%

【0207】〔実施例63〕（育毛トニック）

溶解して育毛トニックを調製した。

下記組成となるように常法に準じて、下記成分を混合、

67 成分	68 配合量
化合物C	1.0%
95%エタノール	70.0%
トリデカン酸	2.0%
POE (8モル) オレイルアルコールエーテル	1.5%
グリセリン	3.0%
l-メントール	0.1%
ヒノキチオール	0.3%
メチルパラベン	0.1%
香料	0.3%
精製水	残部
合計	100.0%

【0208】[実施例64] (育毛ヘアローション)
下記組成となるように常法に準じて、下記成分を混合、

溶解して育毛ヘアローションを調製した。

成分	配合量
化合物D	1.5%
n-トリデシルアルコール	1.0%
天然ビタミンE	0.5%
ショ糖ミリスチン酸エステル	0.5%
POE (40) 硬化ひまし油	0.5%
クエン酸	0.1%
l-メントール	0.1%
95%エタノール	残部
合計	100.0%

【0209】[実施例65] (養毛料)
下記組成となるように常法に準じて、下記成分を混合、

溶解して養毛料を調製した。

成分	配合量
化合物A	1.2%
ペンタデシルアルコール	2.0%
ラウリン酸ソルビタン	0.5%
酢酸トコフェロール	0.5%
オリーブ油	1.0%
コレウスエキス	1.0%
コハク酸	0.2%
80%エタノール	残部
合計	100.0%

【0210】[実施例66] (育毛シャンプー)
下記組成となるように常法に準じて、下記成分を混合、

溶解して育毛シャンプーを調製した。

成分	配合量
化合物B	0.8%
トリノナデカン酸グリセリド	4.0%
ラウリルエーテル硫酸ナトリウム	6.0%
α -オレフィンスルホン酸ナトリウム	9.0%
ラウリル硫酸トリエタノールアミン	5.0%
カチオン化セルロース	0.5%
アロエエキス	0.2%
メチルパラベン	0.15%
精製水	残部
合計	100.0%

【0211】[実施例67] (育毛リンス)

50 下記組成となるように常法に準じて、下記成分を混合、

溶解して育毛リンスを調製した。

成分	配合量
化合物C	0.5%
モノヘプタデカン酸グリセリド	0.5%
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	1.0%
塩化ジステアリルジメチルアンモニウム	0.5%
セトステアリルアルコール	1.0%
ポリオキシエチレンステアリルエーテル (p = 5)	1.5%
流動パラフィン	1.0%
環状シリコン	0.5%
人參エキス	0.2%
精製水	残部
合計	100.0%

【0212】〔実施例68〕（養毛ヘアクリーム）
下記組成のA油相部とB水相部を70℃でそれぞれ溶解し、B水相部にA油相部を加えて均一に乳化した。更

に、冷却しながらC香料を加えて養毛ヘアクリームを調製した。

成分	配合量
A油相部	
化合物D	1.5%
ペンタデカン酸	1.5%
オレイン酸エチル	2.0%
ミリスチン酸オクチルドデシル	1.5%
流動パラフィン	1.0%
モノステアリン酸ポリエチレングリコール (40EO)	1.5%
モノステアリン酸グリセリン	1.0%
セトステアリルアルコール	1.0%
パントテニルエチルエーテル	0.5%
プロピルパラベン	0.1%
B水相部	
1,3-ブチレングリコール	2.5%
ジプロピレングリコール	2.5%
メチルパラベン	0.25%
グリチルリチン酸ジカリウム	0.2%
ブラセンタリキッド	0.2%
ゲンチアナエキス	0.1%
精製水	残部
C香料	微量
合計	100.0%

【0213】〔実施例69〕（育毛料）
下記組成となるように常法に準じて、下記成分を混合、40

溶解して育毛料を調製した。

成分	配合量
化合物A	0.2%
モノペンタデカン酸グリセリド	2.5%
酢酸d1- α -トコフェロール	0.2%
モノミリスチン酸ペンタグリセリン	1.0%
ラウリン酸ソルビタン	0.5%
l-メントール	0.05%
ニコチン酸ベンジル	0.001%
メチルパラベン	0.05%
香料	適量

71

72

95%エタノール

残部

合計

100.0%

【0214】〔実施例70〕（育毛ヘアリキッド）

溶解して育毛ヘアリキッドを調製した。

下記組成となるように常法に準じて、下記成分を混合、

成分	配合量
化合物C	0.5%
ペンタデカン酸エチル	4.0%
グリチルレチン酸ステアリル	0.2%
ショ糖ラウリン酸エステル	0.5%
ジラウリン酸ヘキサグリセリン	0.5%
ポリオキシプロピレンブチルエーテル	20.0%
ラノリン	1.0%
カルボキシビニルポリマー	0.8%
オキシベンゾン	0.1%
メチルパラベン	0.1%
トリイソプロパノールアミン	適量
香料	微量
95%エタノール	残部
合計	100.0%

【0215】実施例61～70の組成物は、いずれも経皮吸収性に優れ、育毛効果が高い組成物であった。

【0216】次に、本発明の外用組成物を毛髪用化粧品として調製した実施例及び比較例を示す。

【0217】〔実施例、比較例〕上記実施例53～56及び上記比較例14～16と同じノニオン界面活性剤（化合物A～G）を使用して、表8に示す組成のスプレー状の毛髪用化粧料を常法に準じて製造し、べたつきのなさ及び毛髪へのなじみの良さを下記方法で評価した。結果を表8に併記する。なお、化合物A～Dについては、後述する実施例75～80において共通である。

【0218】＜評価方法＞女性パネラー20名が朝、シャンプー及びリンスを行った後、実施例及び比較例の毛髪用化粧料を使用して、下記評価基準により評価した。

【0219】＜評価基準＞

◎：良好と回答したものが20名中16名以上

○：良好と回答したものが20名中10～15名

△：良好と回答したものが20名中4～9名

×：良好と回答したものが20名中4名未満

【0220】

【表8】

合計100質量%

	実施例				比較例		
	71	72	73	74	22	23	24
化合物A	0.3						
化合物B		0.5					
化合物C			1.0				
化合物D				2.0			
化合物E					2.0		
化合物F						0.5	
化合物G							1.5
香料	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
メチルパラベン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
エタノール	10	10	10	10	10	10	10
精製水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
溶解状態	透明	透明	透明	透明	透明	白濁	透明
べたつきのなさ	◎	◎	○	○	×	○	×
毛髪へのなじみやすさ	○	○	◎	◎	○	△	○

【0221】

〔実施例75〕ヘアジェル

化合物A	0.5%
モノイソステアリン酸ヘキサグリセリル	5.0%
カルボキシビニルポリマー	0.5%
メチルシロキサン・ポリオキシエチレン共重合体	2.0%
N-メタクリロイルオキシエチルN, N-ジメチルアミノエチル- α -N-メチ	

73	74
ルカルボキシベタイン・メタクリル酸アルキルエステル共重合体	
	3.0%
ジヒドロキシベンゾフェノン	0.1%
メチルパラベン	0.1%
トリエタノールアミン	0.5%
香料A	0.2%
エタノール	5.0%
精製水	残部
合計	100.0%

【0222】上記ヘアジェルを上記実施例71～74と 10 みの良さは○であった。

同様に評価したところ、べたつきのなさは◎、なじ 【0223】

〔実施例76〕ヘアワックス

化合物B	0.2%
ジイソステアリン酸デカグリセリル	5.0%
キサントランガム	0.3%
メチルシロキサン・ポリオキシエチレン共重合体	2.0%
ワセリン	3.0%
シア脂	2.0%
キャンデリラロウ	1.0%
ポリオキシプロピレングリセリルエーテル	4.0%
ジヒドロキシベンゾフェノン	0.1%
プロピルパラベン	0.1%
メチルパラベン	0.3%
フェノキシエタノール	0.5%
塩化ベンザルコニウム	0.05%
エデト酸四ナトリウム	0.05%
トリエタノールアミン	0.5%
香料A	0.2%
エタノール	5.0%
精製水	残部
合計	100.0%

【0224】上記ヘアワックスを上記実施例71～74 じみの良さは◎であった。

と同様に評価したところ、べたつきのなさは○、な 【0225】

〔実施例77〕ヘアクリーム

化合物C	1.0%
トリステアリン酸ヘキサグリセリル	3.0%
アルキル変性カルボキシビニルポリマー	0.4%
メチルシロキサン・ポリオキシエチレン共重合体	0.5%
メチルポリシロキサン (10万 c s t)	5.0%
流動パラフィン	5.0%
パラフィンワックス	3.0%
3-メチル-1, 3-ブタンジオール	10.0%
ジヒドロキシベンゾフェノン	0.1%
プロピルパラベン	0.1%
メチルパラベン	0.3%
フェノキシエタノール	0.5%
ヤシ油脂肪酸ソルビタン	1.0%
モノステアリン酸グリセリン	1.0%
モノステアリン酸プロピレングリコール	0.3%
トリエタノールアミン	0.5%

75	76
香料B	0.2%
精製水	残部
合計	100.0%

【0226】上記ヘアクリームを上記実施例71～74 じみの良さは○であった。
と同様にして評価したところ、べたつきのなさは○、な 【0227】

〔実施例78〕ヘアフォーム

化合物D	1.0%
メチルポリシロキサン	5.0%
ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン変性シリコーン	0.5%
3-メチルー1, 3-ブタンジオール	2.0%
カチオン化セルロース	0.1%
N-ヤシ油脂肪酸-L-グルタミン酸トリエタノールアミン液	0.5%
メチルパラベン	0.3%
クエン酸	0.1%
香料A	0.1%
エタノール	20.0%
液化石油ガス	7.0%
精製水	残部
合計	100.0%

【0228】上記ヘアフォームを上記実施例71～74 20 じみの良さは○であった。
と同様にして評価したところ、べたつきのなさは◎、な 【0229】

〔実施例79〕ヘアスプレー

(原液)

化合物A	0.1%
ポリグリセリン脂肪酸エステル	3.0%
ポリオキシエチレン変性シリコーン	0.5%
メチルパラベン	0.3%
香料B	0.1%
エタノール	残部
合計	100.0%

【0230】

上記原液	50%
液化石油ガス	30%
ジメチルエーテル	20%

【0231】上記ヘアスプレーを上記実施例71～74 じみの良さは◎であった。
と同様にして評価したところ、べたつきのなさは◎、な 【0232】

〔実施例80〕ヘアウォーター

化合物B	0.2%
ポリオキシエチレン変性シリコーン	0.5%
3-メチルー1, 3-ブタンジオール	2.0%
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	0.5%
ラウリルジメチルアミンオキシド	0.2%
ピロリドンカルボン酸ナトリウム	1.0%
メチルパラベン	0.3%
クエン酸ナトリウム	0.1%
ヒドロキシメトキシベンゾフェノンスルホン酸Na	0.1%
香料A	0.1%
エタノール	20.0%
精製水	残部
合計	100.0%

77

【0233】上記ヘアウォーターを上記実施例71～74と同様にして評価したところ、べたつきのなさは◎、なじみの良さは◎であった。

(調合香料A)

イランイラン油	3
レモン油	5
スウィートオレンジ油	10
ラベンダー油	6
ネロリ油	2
ローズベース	5
ローズオキサイド	0.1
ジャスミンベース	3
リリアール	5
グリーンベース	2
プチグレン油	3
ミュゲベース	1
ヘディオン	8
ベルトフィックス	3
サンダルウッド油	1
アブソリュートオークモス	1
シス-3-ヘキセニル サリシレート	5
ヘキシルシンナミック アルデヒド	5.9
ベンジルアセテート	1
ベンジルベンゾエート	1
ベンジルサリシレート	3
ペンタリド	1
カーネーションベース	1
カシメラン	3
メチルヨノン	3
ネオベルガメート	3
ゲラニル ニトリル	1
アルデヒド C-9 10% DPG溶液	3
アルデヒド C-10 10% DPG溶液	1
アルデヒド C-12 MNA 10% DPG溶液	2
ヘリオトロピン	1
ジプロピレングリコール	7
合計	100%

【0235】

(香料B)

レモン油	5
ライム油	2
オレンジ油	10
ベルガモット油	1
グレープフルーツ油	2
ローズ油	1
ジャスミン油	0.4
ラベンダー油	0.2
ラバンジン油	0.1
プチグレン油	0.1
ネロリ油	0.2

78

【0234】なお上記各例で使用した香料は下記の通りの組成である。

79	80
イランイラン油	3
アブソリュート バニラ	1
アブソリュート オークモス	1
サンダルウッド油	1
グリーンベース	1
フルーティベース	5
アンバーベース	1
リナロール	2
リナルアセテート	10
1-メントール	5
ヘディオン	3
ガラクソリド	5
トナリド	5
ベルトフィックス	3
イソ E スーパー	1
ヘキシルシンナミックアルデヒド	5
アルデヒド C-8 10% DPG溶液	5
アルデヒド C-10 10% DPG溶液	2
アルデヒド C-12 MNA 10% DPG溶液	5
ジプロピレングリコール	14
合計	100%

【0236】

【発明の効果】本発明によれば、有効成分の均一溶解、分散性に優れ、適用効果に優れる外用組成物が得られ、より具体的には、毛髪に塗布したときに色素が均一に付着し、むらのない染毛効果を得ることができ、組成物の保形性に優れ、使用性が良好で、肌に付着したときに色

素を落としやすい染毛剤組成物、汚れ、誤染部位の脱色作用が均一であり、脱色能に優れたステインリムーバ組成物、奇数脂肪酸、奇数脂肪族アルコールなどの有効成分の経皮吸収性が著しく向上し、養毛・育毛に優れた養毛剤組成物、及び使用時にべたつかず、毛髪へのなじみの良い優れた毛髪用化粧料が得られる。

フロントページの続き

- (72)発明者 横堀 佳子
東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
- (72)発明者 青野 恵
東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
- (72)発明者 三田村 譲嗣
東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
- (72)発明者 芹澤 哲志
東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
- (72)発明者 浜島 秀樹
東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

F ターム(参考) 4C083 AA072 AA082 AA112 AA122
AB012 AB082 AB332 AB352
AB412 AC012 AC022 AC071
AC072 AC082 AC102 AC112
AC122 AC152 AC172 AC181
AC182 AC212 AC241 AC242
AC252 AC292 AC302 AC352
AC402 AC422 AC432 AC442
AC472 AC482 AC532 AC542
AC552 AC582 AC642 AC662
AC682 AC692 AC762 AC782
AC792 AC812 AC842 AC852
AC892 AD042 AD072 AD092
AD132 AD152 AD162 AD212
AD222 AD252 AD272 AD282
AD302 AD352 AD432 AD442
AD452 AD472 AD512 AD532
AD552 AD632 AD662 BB04
BB13 BB21 BB41 BB42 BB53
CC33 CC35 CC36 CC37 CC38
CC39 DD06 DD08 DD22 DD23
DD27 DD31 DD41 EE01 EE06
EE07 EE22 EE26 EE27 EE28